

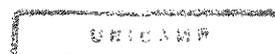
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

# **SÍNTESE E MODELAGEM DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA**

FABIANO ROMERO PERIOTO  
ORIENTADORA: PROF. Dr<sup>a</sup>. MARIA REGINA WOLF MACIEL

DISSERTAÇÃO DE **MESTRADO** APRESENTADA À  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE CAMPINAS COMO PARTE DOS REQUISITOS  
EXIGIDOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

CAMPINAS - SP  
1998



5 9 1411 2

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

# **SÍNTESE E MODELAGEM DO PROCESSO DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA**

FABIANO ROMERO PERIOTO  
ORIENTADORA: PROF. DR<sup>a</sup>. MARIA REGINA WOLF MACIEL

DISSERTAÇÃO DE **MESTRADO** APRESENTADA À  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE CAMPINAS COMO PARTE DOS REQUISITOS  
EXIGIDOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA QUÍMICA

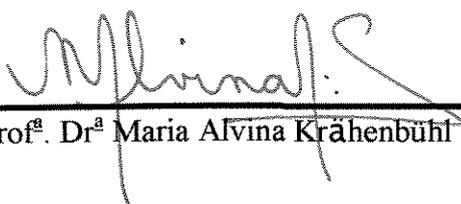
CAMPINAS - SP  
1998

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 20 de maio de 1998 pela banca  
examinadora constituída pelos professores doutores:



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Regina Wolf Maciel  
Orientadora



---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Alvina Krähenbühl



---

Prof. Dr. Ronaldo Guimarães Corrêa

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pelo Engenheiro Químico Fabiano Romero Periotto e aprovada pela Comissão Julgadora em 20 de maio de 1998.



---

Prof. Dr.ª. Maria Regina Wolf Maciel  
Orientadora

*A*

*DEUS PELO DOM DA VIDA ETERNA*

## AGRADECIMENTOS

À Professora Maria Regina Wolf Maciel pela orientação e auxílio prestados, e sobretudo pela amizade e incentivo.

Aos professores da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP pela formação.

Aos colegas da UNICAMP Luis Fernando Luz Jr., Cláudia J. G. Vasconcelos, Eduardo César Dechechi, Alessandro Marra Ribas, Eduardo Coseli V. Toledo, Cristiano e Luciano, pelas valiosas discussões técnicas e, sobretudo, pela amizade e apoio.

Aos demais colegas da Faculdade de Engenharia Química pela convivência e colaboração.

A minha esposa Cláudia pelo amor, paciência, apoio e responsabilidade durante estes longos anos de estudo.

A minha mãe e meu irmão pelo apoio, amizade e amor.

## **RESUMO**

O presente trabalho representa uma contribuição à síntese do processo de destilação azeotrópica, o qual é utilizado para a separação de misturas líquidas com comportamento não-ideal, englobando a modelagem de coluna de destilação azeotrópica trifásica no estado estacionário. Os seguintes desenvolvimentos fazem parte desta tese:

- **Modelagem e Simulação de Separadores Simples Trifásicos** : desenvolvimento da modelagem e simulação de separadores simples para sistemas multicomponentes, à temperatura e pressão fixas, englobando cálculos de equilíbrios líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor, além de possibilitar também cálculos de pontos de bolha multifásicos. Esta metodologia é aplicável à caracterização termodinâmica de sistemas multicomponentes através das superfícies de equilíbrio, sendo totalmente independente do fornecimento de estimativas iniciais;
- **Metodologia de Cálculo de Azeótropos Homogêneos e Heterogêneos para Sistemas Multicomponentes** : desenvolvimento de nova metodologia de cálculo de pontos de azeotropia para sistemas multicomponentes englobando os casos homogêneos e heterogêneos. Esta metodologia é totalmente independente do fornecimento de estimativas iniciais. Tal ferramenta é de suma importância na escolha de processos de separação adequados, particularmente orientando a escolha de solventes para a destilação azeotrópica;
- **Modelagem e Simulação de Colunas de Destilação Azeotrópica** : desenvolvimento da modelagem e simulação de colunas de destilação azeotrópica aplicadas à separação de misturas multicomponentes, possibilitando o cálculo de equilíbrio líquido-líquido-vapor nos estágios internos da coluna. O programa apresenta uma metodologia de geração de estimativas dos perfis das variáveis de interesse e posterior identificação das regiões de equilíbrios líquido-líquido e líquido-líquido-vapor a partir do emprego de simuladores comerciais.

## **ABSTRACT**

This work represents a contribution to the synthesis of azeotropic distillation process, that is used to the separation of non-ideal liquid mixtures, with the modelling of Steady-State Three-Phase Azeotropic Distillation Column. The following developments were carried out in this thesis:

- **Modelling and Simulation of Three-Phase Flash:** development of the modelling and simulation of Three-Phase Flash to multicomponent systems, at fixed temperature and pressure, with liquid-liquid, liquid-vapor, liquid-liquid-vapor equilibrium calculations and multiphase bubble point calculations. This methodology is applicable in the thermodynamic characterization of the multicomponent systems through equilibrium surfaces, being totally independent of the initial estimates supply;
- **Methodology of Calculation of Heterogeneous and Homogeneous Azeotropes for Multicomponent Systems:** development of a new methodology of azeotropes calculations to multicomponents systems, with homogeneous and heterogeneous cases, independently of initial estimates supply. This tool is very important for choosing adequate separation processes, especially to guide the choice of solvents to the azeotropic distillation application;
- **Modelling and Simulation of Azeotropic Distillation Columns:** development of the modelling and simulation of the azeotropic distillation columns applicable to multicomponent systems separation, enabling the liquid-liquid-vapor equilibrium calculation in the internal stages of the column. The program presents a methodology to generation of estimates to the profiles of the interest variables and identification of the liquid-liquid and liquid-liquid-vapor equilibrium regions through commercial simulators.

## SUMÁRIO

	Página
<b>CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO</b>	01
<b>CAPÍTULO II: MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE SEPARADORES SIMPLES MULTIFÁSICOS E CÁLCULO DE PONTOS DE BOLHA MULTIFÁSICOS</b>	
II.1 Introdução	07
II.2 Revisão Bibliográfica	08
II.3 O separador simples trifásico	13
II.4 Aspectos do programa desenvolvido	19
II.5 Desempenho do programa desenvolvido	
II.5.1 Sistemas Binários	23
II.5.2 Sistemas Ternários	24
II.6 Emprego do algoritmo desenvolvido na obtenção das Superfícies de Equilíbrio	28
II.7 Conclusão	35
<b>CAPÍTULO III: METODOLOGIA PARA CÁLCULO DE AZEÓTROPOS MULTICOMPONENTES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS</b>	
III.1 Introdução	37
III.2 Revisão Bibliográfica	38
III.3 O Cálculo de Pontos de Azeotropia	40
III.4 Aspectos do programa desenvolvido	45
III.5 Resultados obtidos	48
III.6 Conclusões	52

<b>CAPÍTULO IV: MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA NO ESTADO ESTACIONÁRIO</b>	
IV.1 Introdução	54
IV.2 Revisão Bibliográfica	55
IV.3 Modelagem de Colunas de Destilação Azeotrópica	61
IV.4 Aspectos do programa desenvolvido	63
IV.5 Resultados obtidos	64
IV.6 Conclusão	73
<b>CAPÍTULO V: CONCLUSÃO E TRABALHOS EM ANDAMENTO</b>	74
<b>CAPÍTULO VI: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	76
<b>CAPÍTULO VII: APÊNDICE</b>	81

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Separador Simples com duas fases líquidas e uma fase vapor	16
Figura 2: Fluxograma do programa de cálculo de Separador Simples trifásico desenvolvido	22
Figura 3: Diagrama T-x-y para o sistema butanol-água à 1,013 bar	24
Figura 4: Eixos das Superfícies de Equilíbrio	29
Figura 5: Superfícies de Equilíbrio para o sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3)	32
Figura 6: Superfícies de Equilíbrio para o sistema etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3)	33
Figura 7: Superfícies de Equilíbrio para o sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3)	34
Figura 8: Fluxograma do programa de cálculo de pontos de azeotropia desenvolvido	47
Figura 9: Estágios de Equilíbrio típicos	61
Figura 10: Coluna de Destilação Azeotrópica simulada no presente trabalho	66
Figura 11: Perfil de vazões das fases líquida global e vapor no interior da coluna	67
Figura 12: Perfil da fase vapor obtida no interior da coluna	67
Figura 13: Perfil da fase líquida II obtida no interior da coluna	68
Figura 14: Perfil da fase líquida I obtida no interior da coluna	68
Figura 15: Perfil da fase líquida global	69
Figura 16: Perfil de Temperatura obtido no interior da coluna	69

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Comparação entre as composições calculadas pelo programa elaborado e as obtidas por Henley e Rosen [4]	25
Tabela 2: Resultados obtidos para cálculos de pontos de bolha multifásicos	27
Tabela 3: Resultados obtidos para cálculos de separadores simples multifásicos	27
Tabela 4: Dados Azeotrópicos para o sistema Etanol/Água/Benzeno à 1,013 bar	50
Tabela 5: Dados Azeotrópicos para o sistema Etanol/Ciclohexano/Água à 0,99 bar	50
Tabela 6: Dados Azeotrópicos para o sistema Etanol/Ciclohexano/Água à 1,013 bar	51
Tabela 7: Comparação das composições das fases orgânica e aquosa para o sistema Etanol/Ciclohexano/Água à 1,013 bar	51
Tabela 8: Perfis de Vazão, Temperatura e Composição global das fases líquida e vapor para a coluna simulada	70
Tabela 9: Valores de Temperatura e Composição para os estágios com duas fases líquidas em equilíbrio	72

## NOMENCLATURA

- $C$  : número de componentes
- $f_{i,j}$  : vazão molar do componente  $j$  na alimentação referente ao estágio  $i$
- $F$  : vazão molar da alimentação
- $\mathcal{F}$  : número de graus de liberdade
- $h_i^I$  : entalpia da fase líquida 1 no estágio  $i$
- $h_i^{II}$  : entalpia da fase líquida 2 no estágio  $i$
- $H_i$  : entalpia da fase vapor no estágio  $i$
- $h_{fi}$  : entalpia da alimentação no estágio  $i$
- $K_{i,1}$  : razão de equilíbrio líquido 1 – vapor do  $i$ -ésimo componente
- $K_{i,2}$  : razão de equilíbrio líquido 2 – vapor do  $i$ -ésimo componente
- $L_1$  : vazão molar da fase líquida 1
- $L_2$  : vazão molar da fase líquida 2
- $L_{i,j}^I$  : vazão molar do componente  $j$  da mistura na fase líquida 1 no estágio  $i$
- $L_{i,j}^{II}$  : vazão molar do componente  $j$  da mistura na fase líquida 2 no estágio  $i$
- $P$  : pressão
- $P_i^{\text{vap}}$  : pressão de vapor do componente  $i$
- $T$  : temperatura
- $T_{\text{az}}$  : temperatura da mistura no ponto de azeótropo
- $T_{\text{bolha}}$  : temperatura de bolha da mistura
- $T_{\text{orvalho}}$  : temperatura de orvalho da mistura
- $V$  : vazão molar da fase vapor
- $V_{i,j}$  : vazão molar do componente  $j$  da mistura na fase vapor no estágio  $i$
- $x_{i,1}$  : fração molar do componente  $i$  na fase líquida 1
- $x_{i,2}$  : fração molar do componente  $i$  na fase líquida 2
- $y_i$  : fração molar do componente  $i$  na fase vapor
- $z_i$  : fração molar do componente  $i$  na alimentação

**LETRAS GREGAS**

- $\alpha$  : fator de separação líquido-vapor
- $\alpha_{ij}$  : volatilidade relativa do componente i em relação ao componente j
- $\beta$  : fator de separação líquido-líquido
- $\gamma_i^\infty$  : coeficiente de atividade do componente i à diluição infinita
- $\eta$  : eficiência de Murphree
- $\psi_j$  : fração da alimentação na fase líquida j

## **I. INTRODUÇÃO**

Os processos de separação difusionais são largamente empregados nas indústrias, particularmente, química e petroquímica. A escolha do processo mais adequado para a separação de uma dada mistura é dependente de inúmeros fatores, sendo o comportamento termodinâmico do sistema um dos mais importantes a serem considerados. Deste modo, o desenvolvimento de uma metodologia que possibilite a rápida identificação de um dado sistema, principalmente daqueles que possuem comportamento não-ideal, é de suma importância; por exemplo, as ocorrências de pontos de azeotropia e faixas de miscibilidade parcial, no caso de sistemas não-ideais, são características que modificam o tipo e a ordem dos equipamentos de separação, devendo, por conseguinte, serem conhecidas. Estas características também auxiliam na escolha de solventes adequados ao processo de separação em estudo. Salienta-se que estas informações não podem ser obtidas facilmente por meio do emprego dos simuladores comerciais, o que exigiria números elevados de simulações.

O desenvolvimento de modelos para os processos de separação é uma tarefa de grande importância, sendo necessários para a simulação, o projeto, o controle e a otimização dos mesmos, além de permitirem estudos de viabilidade de modificações em estruturas convencionais. Os modelos podem ser desenvolvidos para os estados estacionário e dinâmico. O modelo dinâmico é desenvolvido tomando-se como base o modelo no estado estacionário, possibilitando estudos das respostas do sistema frente a perturbações. Estas respostas caracterizam o comportamento do sistema, permitem quantificar o impacto das variáveis no desempenho do processo e são empregadas na definição de políticas operacionais e estratégias de controle.

A modelagem dos processos de separação contida na maioria dos simuladores comerciais possui pouca flexibilidade e corresponde ao estado estacionário, inviabilizando seu emprego em controle. Daí, o desenvolvimento de modelos para

processos de separação e sua respectiva vinculação às estratégias de controle e otimização é uma importante ferramenta de grande aplicação na Engenharia de Processos de Separação.

A destilação é um dos processos de separação mais comumente empregados nas indústrias química e petroquímica, e seu princípio de separação é a diferença de volatilidade entre os componentes. No caso de misturas altamente não-ideais, a proximidade dos pontos de ebulição dos componentes ou a presença de azeótropos inviabilizam a separação por destilação convencional. Nestes casos, deve-se recorrer a outros processos, tais como extração líquido-líquido, destilação azeotrópica, destilação extrativa, destilação com reação química, entre outros. A destilação azeotrópica se caracteriza pela adição de um terceiro componente ao binário que se quer separar, de modo que ocorram alterações nas volatilidades dos componentes em uma direção favorável à separação; este processo permite a obtenção de compostos com elevada pureza no fundo ou topo da coluna, dependendo das características iniciais da mistura. O composto adicionado (solvente) deve formar um azeótropo ternário (ou binário) heterogêneo, de modo que duas fases líquidas em equilíbrio ocorrem no decantador, localizado após a coluna azeotrópica, e o ELLV (equilíbrio líquido-líquido-vapor) pode ocorrer em pratos da coluna. Modelos termodinâmicos capazes de tratar situações de ELLV (equilíbrio líquido-líquido-vapor) devem ser utilizados nas simulações da coluna azeotrópica.

Salienta-se que o processo completo de destilação azeotrópica envolve:

- colunas pré-fracionadoras;
- coluna de destilação azeotrópica;
- decantador;
- reciclo para a coluna azeotrópica;
- coluna de separação secundária;

- reciclo do solvente.

As etapas acima tornam a solução do modelo muito instável em relação à convergência. Existem maneiras de se minimizar estas dificuldades. Os desenvolvimentos deste projeto de tese acrescidos dos presentes em outros trabalhos do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), FEQ, UNICAMP, estão contribuindo, de forma inédita, em cálculos rigorosos, caracterização de sistemas, políticas operacionais, novas estruturas e otimização levando a um melhor desempenho e aplicação do processo de destilação azeotrópica.

Este trabalho de tese representa uma contribuição ao processo de separação via destilação azeotrópica, com os seguintes objetivos:

- **Modelagem e Simulação de Ponto de Bolha Trifásico:** compreende a modelagem e simulação de pontos de bolha multifásicos para sistemas multicomponentes. O algoritmo contém uma metodologia eficiente, inédita na literatura, de refino e obtenção da solução, baseado no método da Bisseção acoplado ao MNR (método de Newton-Raphson). O algoritmo é totalmente independente do fornecimento de estimativas iniciais. O modelo desenvolvido foi validado pelo emprego de dados e exemplos reportados por Wu e Bishnoi [1]. A importância deste desenvolvimento para a modelagem e simulação de separador simples trifásico é muito grande, sendo aplicado na obtenção de excelentes estimativas iniciais para os fatores de separação e composições das fases líquidas, em casos de equilíbrios líquido-líquido ou líquido-líquido-vapor no interior do mesmo. Este tópico está apresentado no capítulo 2;
- **Modelagem e Simulação de Separador Simples Trifásico:** consiste na modelagem e simulação do estágio de separação “flash” para sistemas multicomponentes, à temperatura e pressão fixas, possibilitando o tratamento de vários tipos de

equilíbrio, entre eles, o ELL (Equilíbrio Líquido-Líquido) e o ELLV (Equilíbrio Líquido-Líquido-Vapor). As razões para este desenvolvimento foram basicamente duas. Por um lado, a operação unitária “flash” é um processo intermediário importantíssimo em plantas químicas. Por outro lado, a metodologia desenvolvida possibilita cálculos para a geração automática das superfícies de equilíbrio (Maciel [2]) e daí a localização das faixas de miscibilidade parcial aplicadas ao processo de destilação azeotrópica, além da determinação da linha de inversão para escolha de solventes apropriados. Foi empregada uma metodologia eficiente, inédita na literatura, de refino e obtenção da solução, baseada no método da Bisseção acoplado ao método de Newton-Raphson; o algoritmo é totalmente independente do fornecimento de estimativas iniciais e do conhecimento do tipo de cálculo de equilíbrio (conforme metodologia desenvolvida por Nelson [3]). A modelagem desenvolvida foi validada através do emprego de dados e exemplos reportados por Henley e Rosen [4], Wu e Bishnoi [1] além de comparações com resultados fornecidos pelo simulador comercial de processos Hysim [5]. Este tópico está apresentado no capítulo 2;

- **Cálculo de Azeótropos Homogêneos e Heterogêneos:** compreende o cálculo de Azeótropos Homogêneos e Heterogêneos para sistemas multicomponentes, à pressão fixa. A metodologia desenvolvida é inédita na literatura, envolvendo a aplicação de RQP (“Recursive Equality Quadratic Programming”) aliado a cálculos de ELLV. O cálculo de azeótropos homogêneos e heterogêneos é uma valiosa ferramenta empregada na caracterização termodinâmica de sistemas, possibilitando o conhecimento da viabilidade ou não do emprego de processos de destilação convencional, extrativa e azeotrópica na separação dos mesmos; particularmente, o cálculo de azeótropos heterogêneos auxilia a escolha de solventes na destilação azeotrópica. A metodologia desenvolvida foi validada através do emprego de dados e exemplos reportados por Pham e Doherty [6], Keil et alli [7], Eckert e Kubicek

[8], além de dados experimentais reportados por Horsley [9]. O capítulo 3 é dedicado a este tópico.

- **Modelagem de Colunas de Destilação Azeotrópica no estado estacionário:** consiste na modelagem de colunas de destilação azeotrópica para sistemas multicomponentes e multifásicos em condições estacionárias aliadas a especificações pré-estabelecidas. Compreende o desenvolvimento de metodologia de geração de estimativas dos perfis de composição e temperatura baseada no emprego do simulador comercial de processos PRO/II [10] aliado à resolução simultânea das equações que representam o modelo através do método de Newton-Raphson. As equações empregadas no cálculo da coluna trifásica estão baseadas em Naphtali e Sandholm [11], estando as mesmas adaptadas para o caso trifásico. O ponto principal para o desenvolvimento deste software no regime estacionário é a preparação de um programa como ponto de partida para a modelagem do processo em regime dinâmico, possibilitando, posteriormente, a aplicação de controle. O modelo foi validado através da simulação de coluna de destilação azeotrópica para separação do azeótropo etanol/água por meio do ciclohexano, comparando-se os valores com os fornecidos pelo simulador PRO/II [10]. Este tópico está apresentado no capítulo 4.

A revisão bibliográfica relacionada a cada um dos objetivos desenvolvidos está realizada em cada um dos respectivos capítulos.

No capítulo 5 são descritas as conclusões do presente trabalho e apresentadas as sugestões para trabalhos futuros.

Finalmente, no capítulo 6, estão dispostas as referências bibliográficas citadas ao longo deste trabalho de tese.

Com isto, o Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS), FEQ, UNICAMP, estará apto a realizar trabalhos de tomada de decisão e cálculo em relação ao processo de destilação azeotrópica.

## **II. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE SEPARADORES SIMPLES MULTIFÁSICOS E CÁLCULO DE PONTOS DE BOLHA MULTIFÁSICOS**

### **II.1 INTRODUÇÃO**

A Engenharia das Separações envolve, dentre suas inúmeras funções, a tarefa da separação propriamente dita. Embora ela pareça única, três casos distintos devem ser tratados. Um deles objetiva produtos de alta pureza, que, em uma mistura multicomponente, corresponde à obtenção de todos os componentes puros. A outra situação é quando se deseja uma simples separação entre os componentes. É o caso da obtenção de um único componente puro entre os vários presentes em uma mistura multicomponente, podendo também corresponder à simples separação da mistura original em misturas individualizadas de componentes. O terceiro e último caso trata da recuperação de componentes. Em se tratando de misturas diluídas, a separação cai nesta categoria, ou seja, é o tratamento de processos envolvendo produtos de alto valor agregado (valiosos ou nocivos).

A caracterização termodinâmica de sistemas é um dos passos para a escolha correta dos processos de separação, principalmente para obtenção de produtos de alta pureza. O conceito das superfícies de equilíbrio, introduzido por Maciel[2] em 1989, possui grande aplicação na caracterização de sistemas multicomponentes, permitindo rápida identificação das faixas de miscibilidades parciais, pontos de azeotropia e outras não-idealidades, além de ser também empregado na definição de solventes adequados para emprego nos processos de destilação extrativa e azeotrópica.

Entre as várias operações de separação existentes na indústria química, a destilação se destaca pelo seu intensivo emprego. Contudo, quando a volatilidade relativa dos diferentes componentes a serem separados é próxima da unidade ou

quando a mistura apresenta azeótropo, surgem sérias limitações ao processo, inviabilizando muitas vezes a obtenção de substâncias de alta pureza ou a recuperação de substâncias de alto valor agregado. Nestes casos, uma das alternativas possíveis para que se consiga a separação é a destilação azeotrópica, caracterizada pela adição de um solvente à mistura que altera as volatilidades dos componentes em uma direção favorável à separação. O solvente adicionado geralmente é imiscível com um dos componentes da mistura original, o que poderá implicar na formação de duas fases líquidas nos pratos da coluna de separação. Daí, a simulação efetiva destes processos deve levar em conta este fato, para que respostas fisicamente corretas sejam obtidas.

Este capítulo tem como finalidade a apresentação de um algoritmo eficiente de cálculo de separador simples multifásico, reunindo vários tipos de equilíbrio comumente encontrados nos processos de destilação, como o equilíbrio líquido-vapor (ELV), o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), e, em se tratando da destilação azeotrópica, o equilíbrio líquido-líquido (ELL), além de possibilitar também cálculo de pontos de bolha multifásicos, com grande aplicação em sistemas com miscibilidade parcial. O presente algoritmo se constitui em uma ferramenta muito útil, podendo ser empregada na simulação de colunas de destilação não-convencionais e na caracterização termodinâmica de sistemas por meio das superfícies de equilíbrio (Maciel [2]).

## **II.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O problema do separador simples multifásico pode ser solucionado pelo emprego de duas técnicas distintas:

- **algoritmo tradicional:** baseado na condição termodinâmica de igualdade de fugacidades para cada componente em cada fase. Assumindo o número de fases existentes no equilíbrio e estimando os coeficientes de distribuição para as fases, as

equações de balanço de massa são solucionadas para as frações molares de cada fase. O emprego de um processo iterativo, como o de Newton-Raphson, garante a convergência. Os algoritmos desenvolvidos por Prausnitz et alii [12], Wu e Bishnoi [1], Henley e Rosen [4], Nelson [3], Chien [13], Andrade [14], entre outros, pertencem a esta categoria;

- **algoritmo baseado na minimização da energia livre de Gibbs:** este procedimento está baseado na condição necessária e suficiente representada pelo mínimo da energia livre de Gibbs para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido aliada às restrições impostas pelo balanço de massa. Heidemann [15], Gautam e Seider [16], Soares et alii [17], Michelsen [18], entre outros, desenvolveram métodos de cálculo baseados nesta abordagem.

Os procedimentos de cálculo baseados na minimização da energia livre de Gibbs são superiores aos relacionados com a igualdade das fugacidades para cada componente em cada fase, pois esta última condição, apesar de necessária, não é suficiente para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido. A desvantagem do emprego dessa abordagem está ligada à complexidade das equações a serem minimizadas, além da possibilidade de ocorrência de mínimos locais, que não representam fisicamente a resposta correta. Quando reações químicas não ocorrem no sistema em estudo, segundo conclusões de Ohanomah e Thompson [19], o emprego de algoritmos de cálculo baseados na minimização da energia livre de Gibbs não se justifica, sendo menos eficientes do que os algoritmos baseados na igualdade das fugacidades dos componentes das fases.

Este trabalho está baseado na abordagem da igualdade das fugacidades dos componentes das fases presentes no equilíbrio, sendo todas as equações envolvidas resolvidas simultaneamente. Para que estas equações possam ser solucionadas, é necessário o conhecimento prévio do número de fases presentes. A eficiência dos

algoritmos de cálculo de separador simples trifásico está condicionada a dois pontos fundamentais:

- o emprego de um modelo termodinâmico das fases em equilíbrio realista, capaz de representar ao mesmo tempo o equilíbrio líquido-líquido (ELL), o equilíbrio líquido-vapor (ELV) e o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV);
- a disponibilidade de uma boa estimativa inicial das composições das fases em equilíbrio, para que a convergência obtida produza soluções fisicamente corretas.

O trabalho pioneiro no desenvolvimento de algoritmos de cálculo do equilíbrio trifásico pertence a Henley e Rosen [4]. Os autores afirmam que, em caso de mistura altamente não ideal, não é possível o conhecimento, com precisão, do estado em que se encontra tal mistura; a informação inicial referente ao número de fases presentes no sistema é difícil de ser obtida. Elaboraram, por conseguinte, um algoritmo que busca inicialmente a solução trifásica; caso ela não seja encontrada, o algoritmo parte para a solução bifásica, e em caso de insucesso, tenta-se finalmente a solução monofásica. Adotaram o seguinte critério: *“Se uma solução matemática pode ser obtida para o caso trifásico (dois líquidos e um vapor), esta será a solução fisicamente correta, ao invés da solução correspondente para o caso bifásico (um líquido e um vapor)”*. A partir das estimativas iniciais, calculam os fatores de separação  $\alpha$  (líquido global / vapor) e  $\beta$  (líquido 1 / líquido 2); as composições das fases são recalculadas e comparadas com as estimadas anteriormente, e, através de esquemas de convergência, novas estimativas são geradas. Apresentaram resultados envolvendo o sistema etanol/benzeno/água, considerando ideal a fase vapor, tratando a fase líquida através da equação de Margules e empregando a equação de Antoine para o cálculo das pressões de vapor.

Wu e Bishnoi [1] desenvolveram um algoritmo de cálculo combinando as equações de balanço de massa e equilíbrio com o método de Newton-Raphson. Antes dos cálculos de equilíbrio de fase serem executados, verificam a estabilidade termodinâmica da fase líquida através do teste de estabilidade de Shah [20], que, produz as estimativas iniciais necessárias posteriormente. A estabilidade da fase vapor é verificada através de um cálculo “flash” isotérmico e isobárico líquido-vapor. Empregaram a equação Virial truncada após o segundo coeficiente virial para o tratamento da fase vapor e o modelo UNIQUAC para a descrição das fases líquidas. Apresentam uma série de aplicações, incluindo resultados de pontos de bolha trifásicos, separador simples isotérmico isobárico e separador simples isobárico L/V.

Nelson [3] desenvolveu um método rápido e eficiente de determinação do número de fases presentes em equilíbrio baseado no critério dos pontos de bolha e orvalho. Segundo o autor, na maioria dos casos, somente uma ou duas fases de um sistema potencialmente trifásico estão presentes, de modo que, uma grande quantidade de esforço computacional pode ser economizada, se o número e a natureza das fases são determinados antes da busca trifásica ser iniciada. O método apresentado depende de uma boa estimativa da composição da fase cuja estabilidade está sendo estudada. O método é ilustrado por um triângulo de vértices associados às fases puras e arestas relacionadas aos equilíbrios bifásicos existentes, sendo verificados inicialmente os critérios associados aos equilíbrios monofásicos e bifásicos; caso não sejam obedecidos, parte-se para a solução do equilíbrio trifásico.

Prausnitz, Dohrn e Bunz [12] empregaram o algoritmo de cálculo de separador simples trifásico de Nelson [3] no cálculo do ELLV a alta pressão. Apresentam dois casos exemplos, a saber, hexadecano/água/hidrogênio e tolueno/água/hidrogênio, empregando as equações de Redlich-Kwong e Peng-Robinson para o cálculo do equilíbrio dos sistemas, respectivamente. Empregaram dados experimentais, quando disponíveis, para a geração de estimativas das fases em equilíbrio e, na falta destes,

assumiram o excesso de um componente como estimativa para a composição da fase em equilíbrio.

Andrade [14] apresentou um algoritmo robusto e eficiente englobando vários tipos de “flash” e adotando as equações de Nelson [3] para a determinação prévia das fases em equilíbrio. O sucesso do algoritmo desenvolvido foi comprovado pela aplicação do mesmo a vários exemplos da literatura, entre estes, o caso etanol/benzeno/água apresentado por Henley e Rosen [4].

## II.3 O SEPARADOR SIMPLES TRIFÁSICO

A necessidade de um algoritmo de cálculo robusto do separador simples trifásico combinado com uma metodologia simples e eficiente de geração de estimativas iniciais das variáveis de interesse serviu de motivação para o desenvolvimento do presente trabalho.

A figura 1 representa um separador simples trifásico isotérmico isobárico em estado estacionário, onde são conhecidas a temperatura (T), a pressão (P) e a composição da alimentação ( $z_i$ ) no início do procedimento de cálculo. As variáveis a serem calculadas são a composição e as vazões das respectivas correntes de saída, ou seja, líquido 1 (1), líquido 2 (2) e vapor (3).

De acordo com a regra das fases de Gibbs [21], tem-se:

$$\mathcal{F} = C - \pi + 2 \quad (1)$$

onde:

$\mathcal{F}$ : número de graus de liberdade

C: número de componentes

$\pi$ : número de fases presentes

Segundo Smith e Van Ness [21], a regra das fases de Gibbs estabelece “o número de coordenadas independentes que devem ser arbitrariamente fixas de modo a estabelecer as coordenadas intensivas do sistema”. O estado de um sistema, em termos das coordenadas intensivas, é conhecido quando estão fixas a temperatura, a pressão e a composição de todas as fases. Estas são as variáveis da regra das fases, sendo que nem todas são independentes. A regra das fases fornece o número de variáveis deste conjunto que, uma vez especificado, fixa os valores das outras

variáveis. Aplicando a equação (1) para um sistema de C componentes com duas fases líquidas e uma fase vapor em equilíbrio termodinâmico, tem-se que  $\mathcal{F}$  é igual a C-1, ou seja, C-1 variáveis intensivas devem ser fixadas para que as 2C+3 variáveis restantes possam ser encontradas por meio da resolução das equações de equilíbrio termodinâmico e equações de restrições envolvendo as composições das fases; por exemplo, para um sistema formado por três componentes, o número de graus de liberdade é igual a 2, ou seja, a fixação da temperatura e pressão no início do procedimento de cálculo garante a solução do sistema de equações, permitindo, deste modo, a obtenção das variáveis de interesse.

A regra das fases também estabelece que, em um sistema à temperatura e pressão conhecidas, o número máximo de fases em equilíbrio é igual ao número de componentes do sistema. Por exemplo, no caso de um sistema formado por três componentes, o número máximo de fases em equilíbrio termodinâmico é igual a três.

O algoritmo elaborado realiza o cálculo de separador simples trifásico baseado na resolução das equações de balanço de massa e equilíbrio termodinâmico pela técnica de aproximação reduzida, empregando dois fatores de separação definidos segundo Henley e Rosen [4]:

$$\alpha = \frac{V}{F} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{L_1}{L_1 + L_2} \quad (3)$$

O fator  $\alpha$  representa a quantidade de vapor presente no equilíbrio em relação à quantidade alimentada no estágio; o fator  $\beta$  representa a quantidade de líquido presente na fase líquida 1 em relação à quantidade de líquido presente na fase líquida 2. Os

fatores de separação acima são relacionados com as composições por meio das funções de Rachford-Rice[19]:

$$f_{(1)}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c [y_i - x_{i,1}] \quad (4)$$

$$f_{(2)}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c [x_{i,1} - x_{i,2}] \quad (5)$$

Relacionando as equações (2), (3), (4) e (5) com balanços de massa envolvendo as variáveis em estudo (conforme Apêndice), obtém-se as equações abaixo:

$$f_1(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \left[ \frac{z_i (1 - K_{i,1})}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta) \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1}} \right] = 0 \quad (6)$$

$$f_2(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \left[ \frac{z_i \left( 1 - \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} \right)}{\beta(1 - \alpha) + (1 - \alpha)(1 - \beta) \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1}} \right] = 0 \quad (7)$$

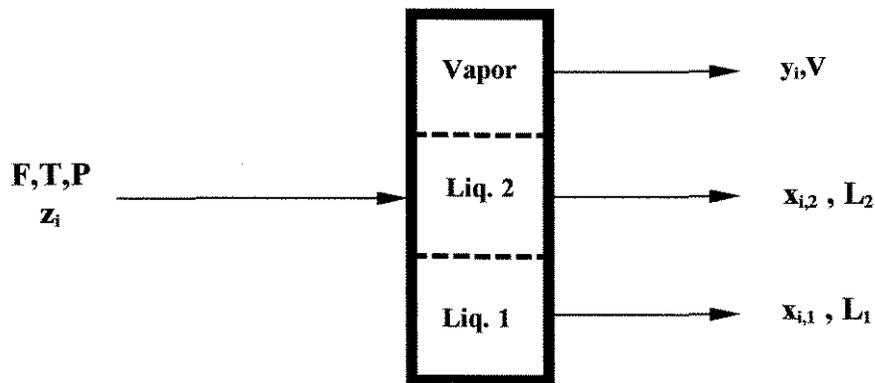
onde:

$$K_{i,1} = \frac{y_i}{x_{i,1}} \quad (8)$$

$$K_{i,2} = \frac{y_i}{x_{i,2}} \quad (9)$$

As equações (8) e (9) associadas com uma relação para os K's permitem, através de um procedimento iterativo, a obtenção das quantidades e composições respectivas das

fases, segundo as equações abaixo, onde  $\bar{X}_j$  e  $\bar{Y}$  correspondem aos vetores da composição da fase líquida  $j$  e composição da fase vapor, respectivamente:



**Figura 1:** Separador simples com duas fases líquidas e uma fase vapor

$$K_{i,j} = f(\bar{X}_j, \bar{Y}, T, P) \quad (10)$$

$$x_{i,1} = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta) \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1}} \quad (11)$$

$$x_{i,2} = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) \frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} + (1-\alpha)(1-\beta) + \alpha K_{i,2}} \quad (12)$$

$$y_i = \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) \frac{1}{K_{i,1}} + (1-\alpha)(1-\beta) \frac{1}{K_{i,2}} + \alpha} \quad (13)$$

Restrições:

$$0 \leq \alpha \leq 1 \quad (14)$$

$$0 \leq \beta \leq 1 \quad (15)$$

Nelson [3] apresentou uma rápida e eficiente metodologia de determinação do número e tipo de fases presentes baseada nas equações abaixo:

- **Fase Vapor:** 
$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_{i,1}} < 1 \quad (16)$$

$$\sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_{i,2}} < 1 \quad (17)$$

- **Fase Líquida 1:** 
$$\sum_{i=1}^c z_i K_{i,1} < 1 \quad (18)$$

$$\sum_{i=1}^c z_i \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} < 1 \quad (19)$$

- **Fase Líquida 2:** 
$$\sum_{i=1}^c z_i K_{i,2} < 1 \quad (20)$$

$$\sum_{i=1}^c z_i \frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} < 1 \quad (21)$$

No caso de equilíbrio entre duas fases é necessário se analisar as funções abaixo para se ter unicidade nas condições apresentadas:

$$Q_1(\psi_1, \psi_2) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i K_{i,2} (1 - K_{i,1})}{K_{i,1} K_{i,2} + \psi_1 K_{i,2} (1 - K_{i,1}) + \psi_2 K_{i,1} (1 - K_{i,2})} \quad (22)$$

$$Q_2(\psi_1, \psi_2) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i K_{i,1} (1 - K_{i,2})}{K_{i,1} K_{i,2} + \psi_1 K_{i,2} (1 - K_{i,1}) + \psi_2 K_{i,1} (1 - K_{i,2})} \quad (23)$$

• Fase Vapor e Fase Líquida 1:  $\sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_{i,1}} > 1$  (24)

$$\sum_{i=1}^c z_i K_{i,1} > 1 \quad (25)$$

$$Q_2(\psi_1, 0) < 0 \text{ na raiz de } Q_1(\psi_1, 0) = 0 \quad (26)$$

• Fase Vapor e Fase Líquida 2:  $\sum_{i=1}^c \frac{z_i}{K_{i,2}} > 1$  (27)

$$\sum_{i=1}^c z_i K_{i,2} > 1 \quad (28)$$

$$Q_1(0, \psi_2) < 0 \text{ na raiz de } Q_2(0, \psi_2) = 0 \quad (29)$$

• Fase Líquida 1 e Fase Líquida 2:  $\sum_{i=1}^c z_i \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} > 1$  (30)

$$\sum_{i=1}^c z_i \frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} > 1 \quad (31)$$

$$Q_1(\psi_1, 1 - \psi_1) - Q_2(\psi_1, 1 - \psi_1) = 0 \quad (32)$$

$$Q_1(\psi_1, 1 - \psi_1) > 0 \text{ ou } Q_2(\psi_1, 1 - \psi_1) > 0 \quad (33)$$

sendo que  $\psi_1$  e  $\psi_2$  correspondem aos fatores de separação da fase líquida 1

( $\psi_1 = \frac{L_1}{F}$ ) e fase líquida 2 ( $\psi_2 = \frac{L_2}{F}$ ), respectivamente, conforme definições

empregadas por Nelson [3].

## **II.4 ASPECTOS DO PROGRAMA DESENVOLVIDO**

O programa desenvolvido permite a modelagem e simulação de separadores simples trifásicos para sistemas multicomponentes, importante operação intermediária em plantas, englobando os equilíbrios monofásico, líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor, além de pontos de bolha multifásicos e orvalho, sendo totalmente independente do fornecimento de estimativas iniciais e conhecimento do número e tipo de fases em equilíbrio. Constitui-se basicamente de três etapas básicas:

- procedimento para geração de estimativas iniciais;
- identificação do número e tipo de fases em equilíbrio segundo a abordagem de Nelson[3], pela resolução das equações (16) a (33);
- resolução das equações do modelo via Newton-Raphson, das equações (6) a (15).

As estimativas iniciais para os fatores de separação e composições das fases em equilíbrio foram obtidas da seguinte maneira:

- emprego de cálculo de equilíbrio L-V para se obter estimativas para  $\alpha$  e a composição da fase vapor ( $y_i$ );
- emprego de ponto de bolha multifásico para obter estimativas para  $\beta$  e a composição das fases líquida 1 ( $x_{i,1}$ ) e líquida 2 ( $x_{i,2}$ ).

O método da Bissecção foi aplicado para refino da solução proveniente da aplicação do método de Newton-Raphson às equações características do modelo, minimizando consideravelmente as instabilidades numéricas decorrentes do procedimento de cálculo, além de garantir o sucesso da metodologia proposta mesmo nas regiões de fronteira entre fases, onde os fatores de separação geralmente tendem para o valor monofásico (unitário, por exemplo).

O critério de convergência adotado está ilustrado na equação abaixo para um sistema potencialmente trifásico, sendo:

- $k$  : iteração corrente do procedimento de cálculo;
- $C$  : número de componentes do sistema;
- $\varepsilon$  : precisão definida.

$$\sum_{i=1}^C \left( \left| x_{i,1}^{(k)} - x_{i,1}^{(k-1)} \right| + \left| x_{i,2}^{(k)} - x_{i,2}^{(k-1)} \right| + \left| y_i^{(k)} - y_i^{(k-1)} \right| \right) \leq \varepsilon \quad (34)$$

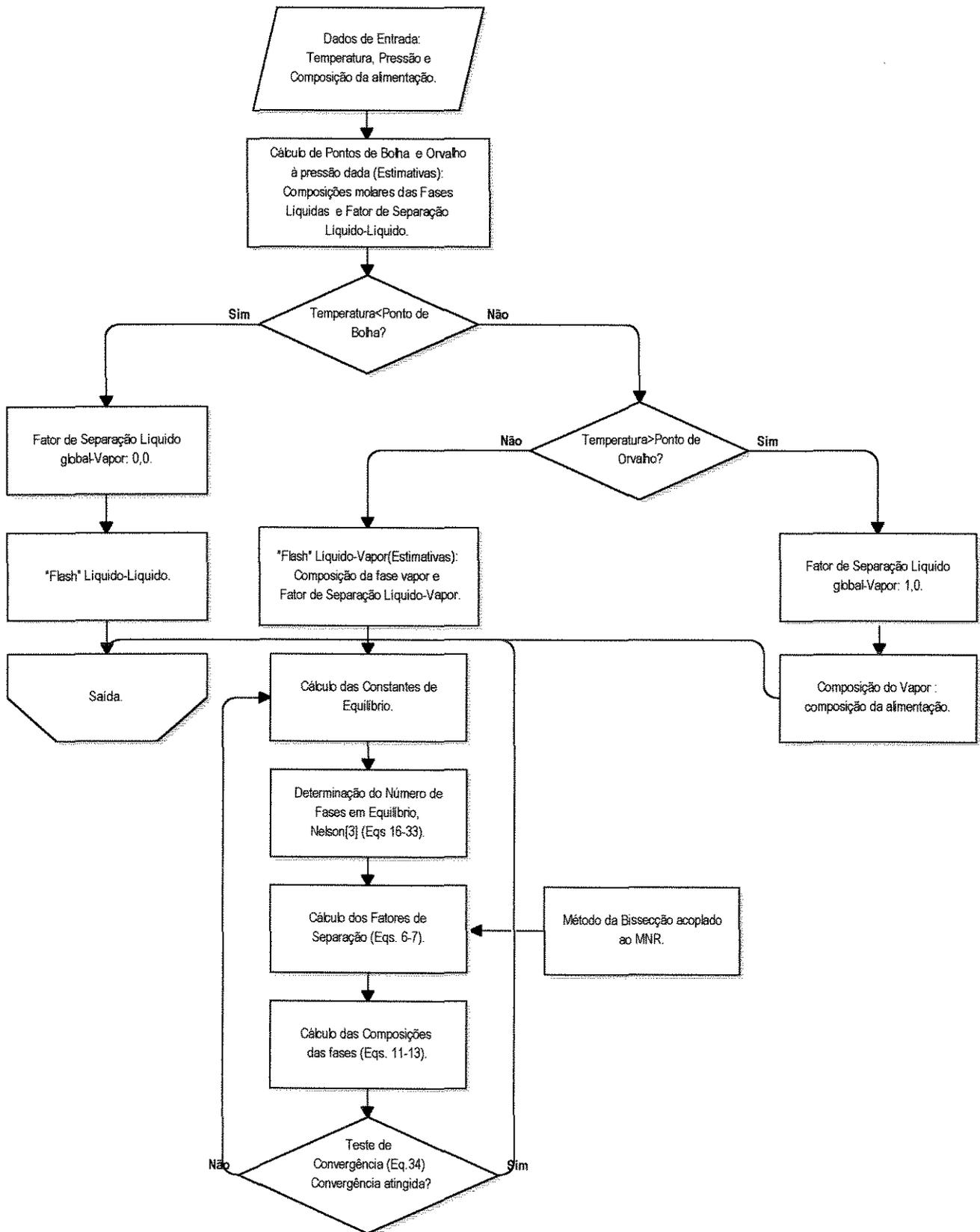
A precisão empregada nos cálculos foi de  $1 \times 10^{-6}$ .

Na figura 2 tem-se um fluxograma do procedimento de cálculo desenvolvido neste trabalho. Os seguintes passos são seguidos durante a execução do programa:

- Cálculo do ponto de orvalho e ponto de bolha multifásico para a mistura cuja composição, temperatura e pressão são conhecidos. Este passo fornece as estimativas para o fator de separação das fases líquidas e composições das fases vapor e líquidas presentes, além de localizar a mistura, de acordo com os resultados dos pontos de orvalho e bolha, nas seguintes regiões:
  1. Região I: acima do ponto de orvalho. Somente a fase vapor está presente (EV);
  2. Região II: abaixo do ponto de bolha. Somente fases líquidas estão presentes (ELL);
  3. Região III: entre os pontos de bolha e orvalho. Fases líquidas e vapor estão presentes (ELLV ou ELV).

- Caso a mistura esteja na região II, obtém-se as composições em equilíbrio através de um cálculo de equilíbrio líquido-líquido; se a mistura estiver na região I, as composições em equilíbrio do vapor serão idênticas às composições da corrente de entrada; e, finalmente, se a mistura se localizar na região III, tem início o procedimento de cálculo para ELLV:
  - I. Emprego de um cálculo de equilíbrio líquido-vapor para a obtenção da estimativa para o fator de separação da fase vapor em relação à alimentação;
  - II. Aplicação da metodologia de Nelson [3] para a determinação do número e tipo de fases em equilíbrio;
  - III. Resolução do sistema constituído pelas equações (6) e (7) para o cálculo dos fatores de separação  $\alpha$  e  $\beta$  através do método de Newton-Raphson (Convergência global) acoplado ao método da Bissecção;
  - IV. Resolução das equações (11), (12) e (13) para a obtenção das composições em equilíbrio;
  - V. Aplicação de um teste de convergência para se verificar se a solução obtida satisfaz o critério proposto e, se isto ocorrer, o programa se encerra; caso contrário, retorna-se ao passo I.

O programa foi validado pela aplicação a uma série de casos citados na literatura. Objetivando-se a eliminação da influência do tipo de modelo termodinâmico adotado sobre a convergência e precisão dos resultados, foram empregados os mesmos modelos e parâmetros citados pela literatura nos respectivos casos em estudo, tanto para a fase líquida como para a fase vapor.



**Figura 2:** Fluxograma do programa de cálculo de Separador Simples Trifásico desenvolvido

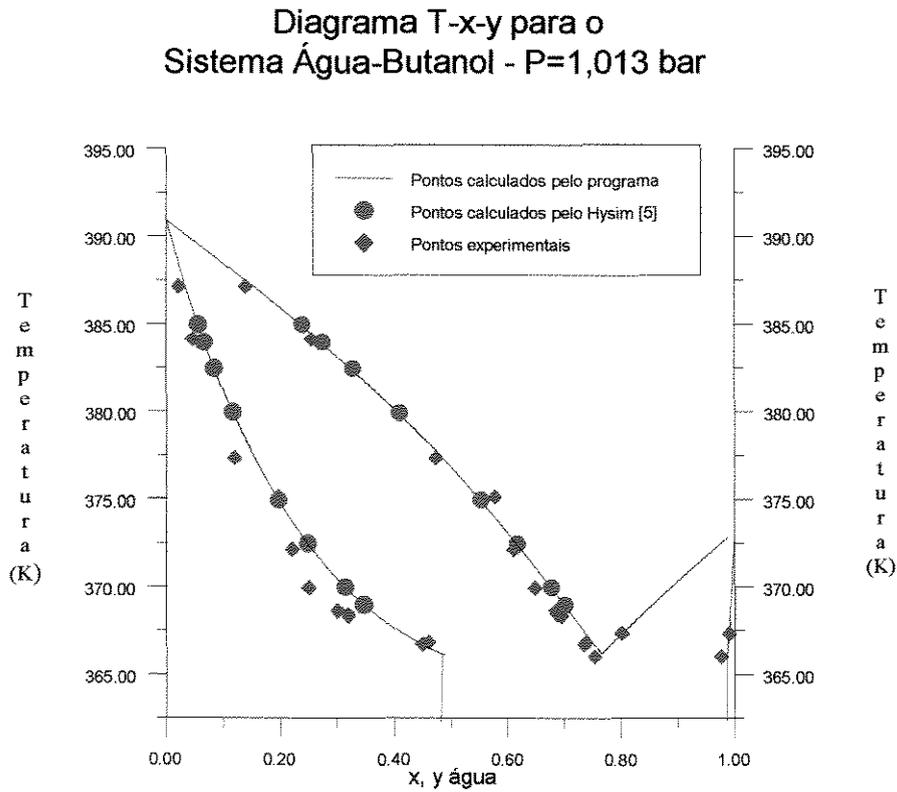
## **II.5 DESEMPENHO DO PROGRAMA DESENVOLVIDO**

O desempenho do programa desenvolvido foi avaliado através do emprego de dados e exemplos reportados pela literatura, além de comparações com os resultados fornecidos pelo simulador comercial de processos Hysim [5].

### **II.5.1 SISTEMAS BINÁRIOS**

A figura 3 ilustra os resultados obtidos pela aplicação do programa desenvolvido ao sistema binário água/butanol à pressão de 1,013 bar, comparando-os com os valores obtidos pelo emprego do simulador comercial Hysim [5] e dados experimentais disponíveis em Andrade [22]. Pode-se observar que houve uma excelente concordância entre os valores obtidos pelo emprego do programa elaborado e os derivados da aplicação do Hysim [5]. Para a fase líquida foi empregado o modelo UNIQUAC, sendo que os parâmetros foram obtidos do Hysim [5]; a fase vapor foi considerada ideal.

O emprego do programa desenvolvido para a construção do diagrama T-x-y do sistema água/butanol à 1,013 bar representou um grande avanço em termos do tempo computacional exigido, em relação ao tempo geralmente gasto pelos simuladores comerciais para tal tarefa, devido à maior automatização do procedimento de cálculo do mesmo.



**Figura 3:** Diagrama T-x-y para o sistema butanol/água à 1,013 bar

## II.5.2 SISTEMAS TERNÁRIOS

O desempenho do programa elaborado foi inicialmente verificado pela aplicação ao sistema etanol/benzeno/água, empregando-se os modelos para as fases líquida e vapor reportados por Henley e Rosen [4]. A tabela 1 compara os resultados obtidos pelo algoritmo desenvolvido com os presentes em Henley e Rosen [4]. Observa-se que houve uma excelente concordância entre os valores das composições das fases líquidas e vapor da literatura e os calculados pelo programa. Abaixo seguem as condições em que a separação foi executada:

- Temperatura: 63,7 °C
- Pressão: 1,013 bar
- Modelo empregado para a fase líquida: Margules de três sufixos
- Modelo empregado para a fase vapor: ideal
- Fonte de parâmetros para o modelo de equilíbrio empregado para a fase líquida: Henley e Rosen [4]
- Fonte dos resultados empregados para comparação: Henley e Rosen [4]

**Tabela 1:** Comparação entre as composições calculadas pelo programa elaborado e as obtidas por Henley e Rosen [4] (assinaladas com o índice superior (1)).

Espécie	$z_i$	$x_{i,1}^{(1)}$	$x_{i,1}$	$x_{i,2}^{(1)}$	$x_{i,2}$	$y_i^{(1)}$	$y_i$
Etanol	0,23	0,22451	0,22455	0,09664	0,09649	0,25994	0,25992
Benzeno	0,27	0,00422	0,00422	0,89016	0,89026	0,53984	0,53990
Água	0,50	0,77127	0,77122	0,01320	0,01324	0,20017	0,20016

A fração vaporizada ( $\alpha$ ) calculada foi 0,38884 e a fração reportada pela literatura é igual a 0,38894. A relação entre as fases líquidas ( $\beta$ ) obtida por meio do programa foi 0,89385 e a mesma grandeza citada por Henley e Rosen [4] é igual a 0,89389.

Em um segundo momento, realizaram-se várias simulações com os sistemas reportados por Wu e Bishnoi [1]. O algoritmo desenvolvido por Wu e Bishnoi [1] está baseado na solução das equações dos balanços de massa e relações de equilíbrio através do método de Newton-Raphson, sendo que a estabilidade termodinâmica das fases é verificada pelo método de Shah [20], cuja aplicação gera paralelamente as estimativas para as composições das fases líquidas e o fator de separação  $\beta$ . Os resultados estão dispostos na tabelas 2 e 3. Para a fase líquida foi empregado o modelo UNIQUAC, sendo que os parâmetros do modelo foram retirados de Prausnitz et alli [23]; para a fase vapor foi empregada a equação Virial truncada após o segundo termo, sendo os segundos coeficientes viriais obtidos pelo emprego da correlação de Hayden e O'Connell [24]. Os autores não especificam a equação empregada para cálculo da

pressão de vapor, sendo que neste trabalho, empregou-se a equação de Wagner [25] para o respectivo cálculo.

Observa-se que houve uma boa concordância entre os resultados reportados pela literatura e os fornecidos pelo programa desenvolvido, principalmente no caso das variáveis envolvidas (a saber, temperatura, fatores de separação e composições das fases) no cálculo dos pontos de bolha trifásicos apresentados pela tabela 2, e composições das fases no caso das separações “flash” especificadas pela tabela 3. As maiores discrepâncias se encontraram nos valores dos fatores de separação  $\alpha$  e  $\beta$  calculados para as separações “flash” especificadas na tabela 3, provavelmente devido à utilização de diferentes equações no cálculo da pressão de vapor e, em menor extensão, às diferenças relativas ao procedimento de cálculo e convergência dos algoritmos de Wu e Bishnoi [1] e deste trabalho.

**Tabela 2:** Resultados obtidos para cálculos de pontos de bolha multifásicos, sendo que os valores das variáveis com índice 1 estão relacionados aos resultados reportados por Wu e Bishnoi [1] e os valores das variáveis com índice 2 foram obtidos pela aplicação do algoritmo desenvolvido

Caso	Componentes	Alimentação	Pressão (bar)	Tbolha <sup>1</sup> (K)	Tbolha <sup>2</sup> (K)	$\beta^1$	$\beta^2$	Frações molares <sup>1</sup>			Frações molares <sup>2</sup>		
								Vapor	Líquido 1	Líquido 2	Vapor	Líquido 1	Líquido 2
1	Etanol	0,30	0,181	298,15	298,22	0,5366	0,5250	0,1820	0,2363	0,3738	0,1813	0,2292	0,3781
	Benzeno	0,40						0,6664	0,6765	0,0798	0,6662	0,6872	0,0827
	Água	0,30						0,1516	0,0872	0,5464	0,1523	0,0835	0,5390
2	Etanol	0,20	0,181	298,15	298,19	0,4680	0,4628	0,1670	0,1356	0,2566	0,1687	0,1298	0,2603
	Benzeno	0,40						0,6738	0,8201	0,0305	0,6739	0,8279	0,0314
	Água	0,40						0,1562	0,0443	0,7129	0,1573	0,0422	0,7081
3	Água	0,60	0,171	333,00	333,01	0,5231	0,5226	0,2727	0,9520	0,2140	0,2730	0,9516	0,2149
	Acetonitrila	0,05						0,0564	0,0139	0,0896	0,0561	0,0139	0,0894
	Acrilonitrila	0,35						0,6709	0,0341	0,6864	0,5226	0,0343	0,6955

**Tabela 3:** Resultados obtidos para cálculos de separadores simples multifásicos, sendo que os valores das variáveis com índice 1 estão relacionados aos resultados reportados por Wu e Bishnoi [1] e os valores das variáveis com índice 2 foram obtidos pela aplicação do algoritmo desenvolvido

Caso	Componentes	Alimentação	Pressão (bar)	Temperatura (K)	$\alpha^1$	$\alpha^2$	$\beta^1$	$\beta^2$	Frações molares <sup>1</sup>			Frações molares <sup>2</sup>		
									Vapor	Líquido 1	Líquido 2	Vapor	Líquido 1	Líquido 2
1	Etanol	0,05	0,176	298,80	0,4238	0,4103	0,2383	0,2513	0,0801	0,0154	0,0327	0,0796	0,0156	0,0340
	Benzeno	0,45							0,7267	0,9798	0,0042	0,7384	0,9795	0,0042
	Água	0,50							0,1932	0,0048	0,9631	0,1819	0,0048	0,9616
2	Etanol	0,10	0,181	298,15	0,3702	0,3220	0,2314	0,2780	0,1333	0,0455	0,0916	0,1333	0,0466	0,0979
	Benzeno	0,40							0,6975	0,9408	0,0075	0,6987	0,9391	0,0080
	Água	0,50							0,1692	0,0137	0,9009	0,1680	0,0141	0,8940
3	Água	0,60	0,627	332,6	0,4773	0,4629	0,9873	0,9565	0,2921	0,8877	0,3701	0,2924	0,8876	0,3702
	Acetonitrila	0,15							0,2306	0,0737	0,2877	0,2281	0,0734	0,2858
	Acrilonitrila	0,25							0,4773	0,0386	0,3422	0,4794	0,0389	0,3438
4	Água	0,60	0,900	339,65	0,4605	0,4321	0,8885	0,8475	0,2889	0,9447	0,2358	0,2889	0,9446	0,2358
	Acetonitrila	0,05							0,0735	0,0193	0,1149	0,0718	0,0190	0,1131
	Acrilonitrila	0,35							0,6376	0,0360	0,6493	0,6391	0,0363	0,6510

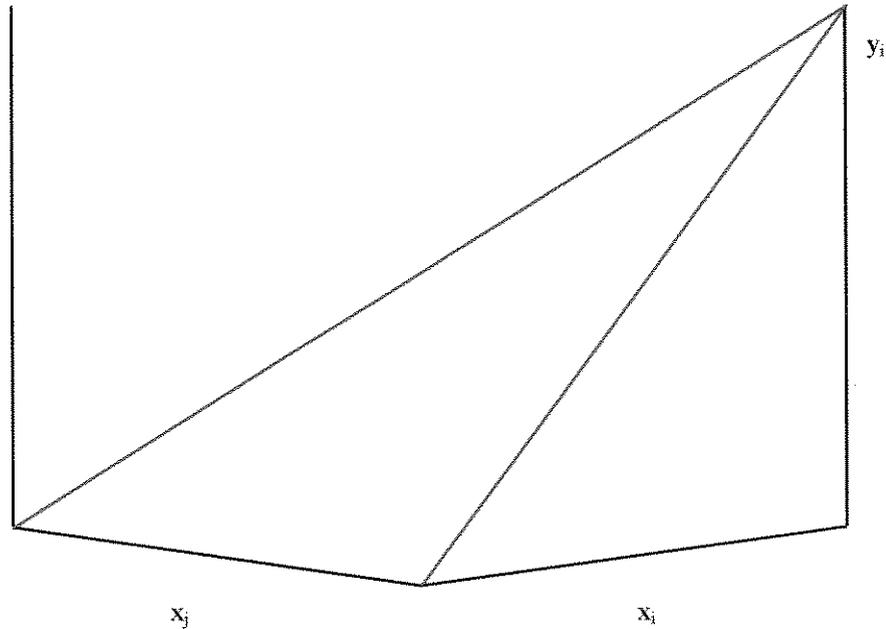
## **II.6 EMPREGO DO ALGORITMO DESENVOLVIDO NA OBTENÇÃO DAS SUPERFÍCIES DE EQUILÍBRIO**

O conceito das superfícies de equilíbrio foi desenvolvido por Maciel [2] em 1989 objetivando a geração da superfície que representa o equilíbrio líquido-líquido-vapor de sistemas ternários analogamente aos diagramas x-y existentes para os sistemas binários. As superfícies de equilíbrio são ferramentas poderosas na caracterização de sistemas ternários, possibilitando uma visualização global das regiões de separação das fases líquidas incluindo as regiões de miscibilidade parcial, e a identificação de azeótropos binários e ternários; seu emprego na escolha de solventes para as destilações azeotrópica e extrativa também merece atenção, permitindo a definição de solventes adequados para emprego em destilações extrativa e azeotrópica.

As superfícies de equilíbrio representam convenientemente o comportamento das fases líquidas e vapor ao longo da curva de equilíbrio, superando, em performance e clareza, os diagramas triangulares convencionalmente empregados.

A metodologia desenvolvida por Maciel [2] está baseada na estrutura de eixos da figura 4, onde as variáveis independentes são as frações molares na fase líquida e a variável dependente é a fração molar na fase vapor. A superfície para três componentes é gerada a partir de um grupo finito de coordenadas de composição regularmente espaçadas; são calculados contornos específicos das variáveis independentes na superfície de equilíbrio. As superfícies de equilíbrio para os sistemas n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3), etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3) e etanol(1)/benzeno(2)/água(3) estão dispostas nas figuras 5 a 7. Os principais elementos das superfícies de equilíbrio são:

- **plano da diagonal:** baseado nos conceitos da linha da diagonal ( $x_i = y_i$ ) dos diagramas de McCabe-Thiele e do próprio diagrama de equilíbrio x-y, sendo definido deste modo:



**Figura 4:** Eixos das superfícies de equilíbrio

$$\begin{aligned} x_i = y_i & \quad \forall x_j, 0 \leq x_j \leq 1 - x_i - x_k \\ & \quad \forall y_j, 0 \leq y_j \leq 1 - y_i - y_k \end{aligned} \quad (35)$$

sendo  $i, j$  e  $k \in \{1, 2, 3\}$ ;

A figura 4 ilustra também o plano da diagonal, delimitado pela linha azul.

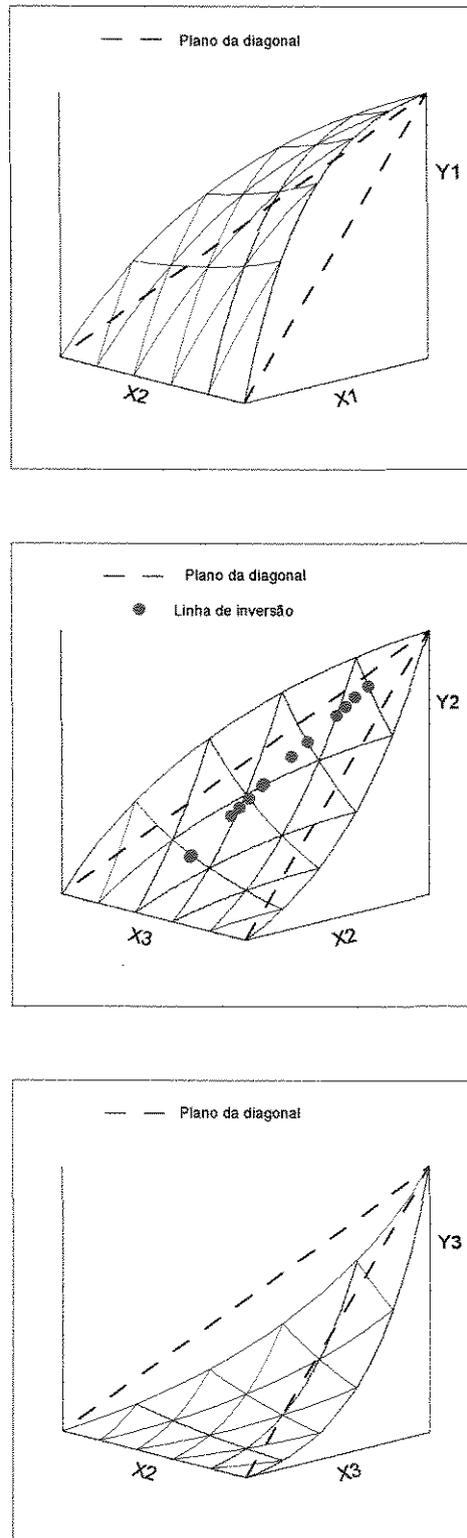
- **linha de inversão:** corresponde à intersecção entre a superfície de equilíbrio do componente 2 (intermediário entre o mais volátil, 1, e o menos volátil, 3) e o respectivo plano da diagonal  $x_2 = y_2$ . Para sistemas ideais, a linha de inversão será uma reta; para sistemas não ideais, sua forma será uma curva. É uma ferramenta

poderosa na exploração de estratégias de separação possíveis, ajudando na localização de pontos de alimentação e de introdução de solventes nos casos da destilação extrativa e azeotrópica. Segundo Maciel e Martini [26], o formato da linha de inversão permite a escolha de solventes corretos para as destilações azeotrópica e extrativa, onde, para a primeira, os melhores solventes seriam aqueles cujas linhas de inversão possuem um formato de semi-círculo (solventes para os quais a separação exige menos consumo de energia) e, para a segunda, os solventes mais adequados seriam aqueles cujas linhas de inversão cobrem uma grande área do plano da diagonal possuindo um formato em L. Estas observações foram confirmadas com casos clássicos da literatura, como o do sistema etanol-benzeno-água, sendo que a extensão para outros sistemas está sendo realizada pelo LDPS, FEQ, UNICAMP.

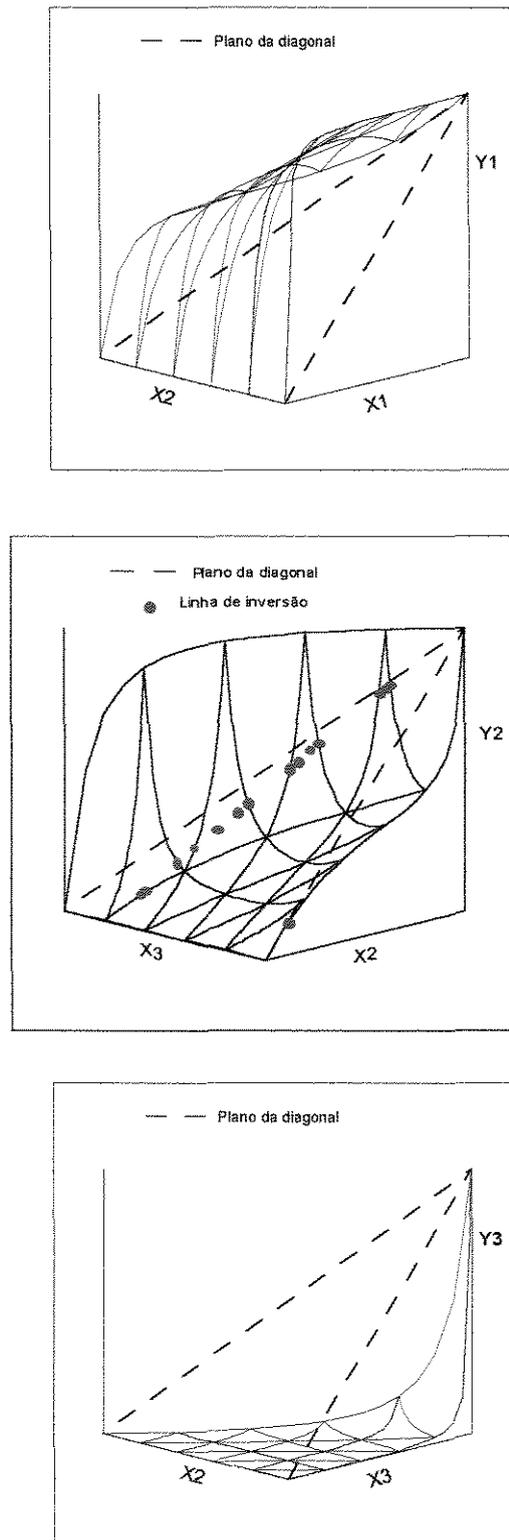
A ocorrência de azeótropos, imiscibilidades e outras não-idealidades são características do sistema claramente identificáveis pelas superfícies de equilíbrio.

A elaboração das superfícies de equilíbrio exige uma verdadeira varredura de toda a região de composição dos componentes, sendo a fração molar variada de 0 a 1 inicialmente para o componente mais volátil e depois para os demais componentes. Maciel e Martini [26] empregaram o simulador comercial de processos PRO/II [10] para a obtenção dos pontos das superfícies, empregando separadores simples com uma corrente de alimentação e duas de saída (vapor e líquida). Neste caso, são necessários aproximadamente 300 pontos para a elaboração das superfícies de equilíbrio para cada sistema, ou seja, 300 cálculos de separadores simples trifásicos são efetuados, resultando em 45 arquivos para cada sistema, sendo 15 com dados de entrada e 30 com os resultados obtidos. Maciel e Martini [26] empregaram, ainda, um programa de limpeza dos arquivos gerados para cada ponto, visando transformá-los em arquivos próprios para a elaboração dos gráficos.

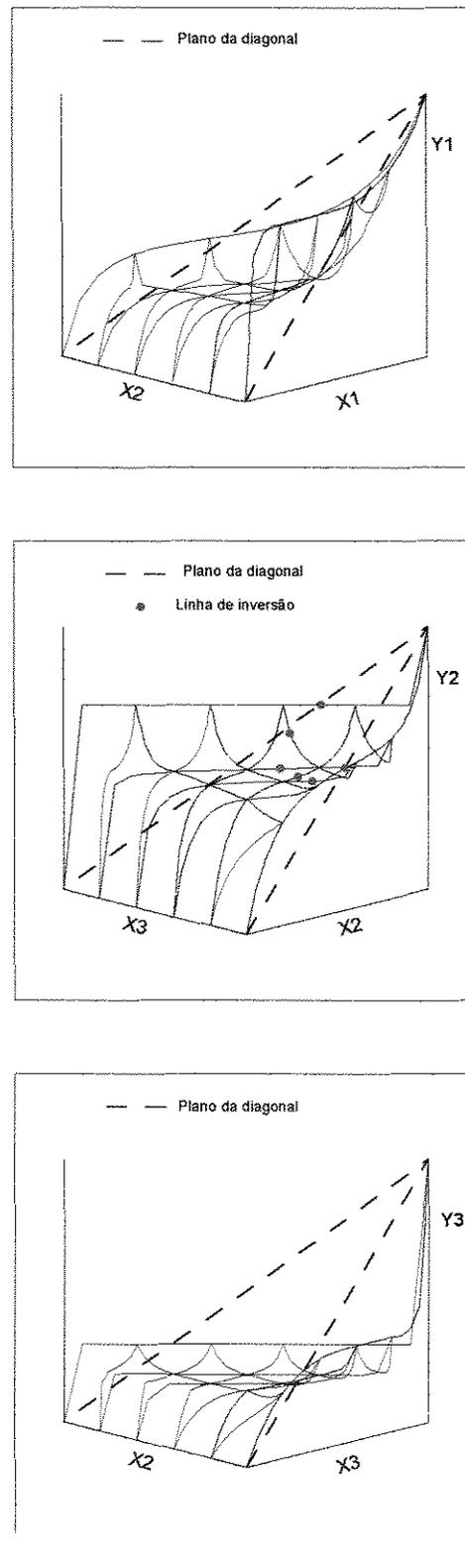
O desenvolvimento do algoritmo de cálculo de separador simples trifásico presente neste trabalho , propiciou um grande avanço no procedimento de elaboração das superfícies de equilíbrio, possibilitando a criação das três superfícies de equilíbrio características de um sistema ternário em questão de minutos. A varredura em toda a faixa de composição é realizada pela criação de um “loop” tipo “DO-WHILE”, com o algoritmo desenvolvido presente em seu interior. Este procedimento permite o cálculo de centenas de cálculos de separadores simples em um tempo infinitamente inferior ao gasto pelo emprego de simuladores comerciais, onde a elaboração dos arquivos contendo as composições das correntes de entrada e saída e a execução do programa consomem um tempo considerável. Esta foi uma das motivações para o desenvolvimento do software.



**Figura 5:** Superfícies de equilíbrio para o sistema n-hexano(1)/n-heptano(2)/n-octano(3) (sistema ideal, típico da Destilação Convencional)



**Figura 6:** Superfícies de equilíbrio para o sistema etanol(1)/água(2)/etilenoglicol(3) (sistema não ideal, típico da Destilação Extrativa)



**Figura 7:** Superfícies de equilíbrio para o sistema etanol(1)/benzeno(2)/água(3) (sistema não ideal, típico da Destilação Azeotrópica)

Como pode ser observado, a superfície de equilíbrio é corretamente calculada com os pontos gerados pela modelagem e sistemática de cálculo desenvolvidos neste trabalho. Este fato é muito importante, uma vez que muitos pontos são necessários para a geração da superfície, nas mais variadas regiões de concentração (das infinitamente diluídas até as altamente concentradas). Todos os pontos foram calculados sem qualquer problema de convergência ou valores errôneos de equilíbrio, o que pode ser evidenciado pelo formato das superfícies de equilíbrio.

## **II.7 CONCLUSÃO**

Analisando-se os resultados obtidos, pode-se afirmar que a metodologia de cálculo e o programa elaborado reproduziram bem os resultados da literatura, sendo que, em todos os cálculos efetuados, não houve a necessidade do fornecimento de estimativas iniciais para as variáveis de cálculo e do conhecimento prévio do número e tipo de fases presentes no respectivo sistema.

O emprego do cálculo de ponto de bolha multifásico para a obtenção das estimativas das composições e fator de separação das fases líquidas constitui uma das inovações presentes no respectivo trabalho, facilitando significativamente a convergência e diminuindo o respectivo tempo de processamento. O emprego do método da Bisseção aliado ao método de Newton-Raphson reduziu consideravelmente as instabilidades numéricas presentes no processo de cálculo, principalmente no caso do equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV), propiciando a convergência mesmo em casos próximos à fronteira de mudança de fases, onde os valores dos fatores de separação líquido-vapor e líquido-líquido são próximos da unidade. Este procedimento também representou uma das grandes inovações apresentadas no respectivo trabalho, sendo inédito na literatura até o presente momento. Vale salientar que este nível de precisão não é atingido nem mesmo pelo simulador comercial de processos Hysim [5] que, em regiões próximas às fronteiras de

mudança de fases, trunca os valores dos fatores de separação, prejudicando sensivelmente a precisão do cálculo.

As diferenças encontradas provavelmente estão relacionadas com a precisão numérica obtida nos cálculos efetuados pelo programa elaborado e nos valores da literatura.

A aplicação do algoritmo elaborado de cálculo de separador simples trifásico às superfícies de equilíbrio representou um grande avanço com relação ao tempo gasto para a construção das mesmas, aumentando, por conseguinte, seu potencial de aplicação para a caracterização termodinâmica de sistemas, valendo salientar também que tal procedimento é inédito na literatura até o presente momento.

### **III. METODOLOGIA PARA CÁLCULO DE AZEÓTROPOS MULTICOMPONENTES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS**

#### **III.1 INTRODUÇÃO**

A ocorrência da azeotropia em uma dada mistura restringe o grau de separabilidade dos seus respectivos componentes através do processo de destilação, sendo este um problema de considerável interesse para o engenheiro químico. A capacidade de prever quando uma certa mistura formará um azeótropo é uma ferramenta valiosa para os processos de separação. A habilidade de se prever mudanças nas composições das fases de um azeótropo devido às alterações de pressão e temperatura é importante em aplicações de modificações de processo. Finalmente, como um azeótropo é uma importante característica em um diagrama de fases, uma metodologia robusta de se localizar o mesmo proporciona um importante instrumento na caracterização termodinâmica de misturas multicomponentes.

Algumas misturas industrialmente importantes possuem azeótropo. O conhecimento de tal propriedade é particularmente importante na seleção dos esquemas de separação adequados para tais misturas. Para a destilação azeotrópica, esta propriedade permite a escolha adequada de solventes, principalmente no caso de sistemas pouco conhecidos, satisfazendo a exigência de formação de azeótropo heterogêneo no topo da coluna azeotrópica.

O presente capítulo apresenta uma metodologia eficiente de cálculo de azeótropos homogêneos e heterogêneos para sistemas multicomponentes em pressão previamente definida, possuindo duas partes básicas:

- procedimento de geração de estimativas do ponto de azeotropia;
- resolução de função objetivo desenvolvida com a respectiva obtenção das composições das fases e temperatura do azeótropo.

### **III.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Existem poucos trabalhos na literatura com algoritmos especificamente desenvolvidos para o cálculo de pontos de azeotropia, sendo que a maioria deles está concentrada no estudo de azeótropos homogêneos, onde a igualdade das composições das fases vapor e líquida simplifica consideravelmente o problema.

Teja e Rowlinson [27] apresentam um algoritmo de cálculo de azeótropos homogêneos de misturas binárias sob condições isotérmicas, usando um modelo baseado em uma equação de estado. Sua abordagem consiste na variação das composições e quantidades das fases até que as condições termodinâmicas sejam satisfeitas.

Aristovich e Stepanova [28] elaboraram um algoritmo de cálculo de azeótropos homogêneos em sistemas ternários, baseado na minimização de uma função envolvendo a volatilidade relativa, sendo esta calculada pela aplicação do modelo de Wilson com constantes binárias obtidas de condições isotérmicas. O erro médio cometido na predição foi de 2%, aproximadamente.

Wang e Whiting [29] usaram uma equação de estado para a determinação de azeótropos homogêneos sob condições isotérmicas ou isobáricas para misturas binárias.

Fidkowski et. al. [30] elaboraram um método de determinação de azeótropos homogêneos baseado na aplicação de técnicas homotópicas e comprimento de arco.

Chapman e Goodwin [31] apresentam um algoritmo de cálculo de azeótropos homogêneos e heterogêneos em condições isobáricas para sistemas multicomponentes e multifásicos. Inicialmente, tenta-se obter a solução para azeótropos homogêneos;

caso a fase líquida encontrada seja instável, inicia-se a busca para azeótropos heterogêneos. A instabilidade da fase líquida encontrada no primeiro estágio não garante, segundo os autores, a existência de azeótropo heterogêneo no segundo estágio. A finalidade da primeira etapa de cálculo consiste na geração de estimativas para a segunda etapa, quando esta existe. Os autores empregaram os modelos UNIQUAC, NRTL e equações cúbicas de estado em vários casos exemplos; contudo, não foram apresentados resultados na forma tabular, apenas gráfica.

Pham e Doherty [6] desenvolveram uma metodologia simplificada de cálculo do equilíbrio líquido-líquido-vapor aplicada a sistemas com a limitação do número máximo das fases líquidas em equilíbrio igual a dois. Os autores, empregando esta metodologia para cálculo das variáveis do equilíbrio, desenvolveram uma função objetivo para cálculo de azeótropos heterogêneos em condições isobáricas, baseada na colinearidade das composições das fases líquidas e vapor no ponto de azeótropo. Os autores empregaram os modelos NRTL, Margules e Solução Regular para a descrição termodinâmica das fases líquidas, sendo que esta metodologia foi aplicada a uma série de sistemas, como etanol/benzeno/água, benzeno/isopropanol/água e metanol/benzeno/n-heptano.

Keil et alli [7] desenvolveram uma metodologia de cálculo de azeótropos heterogêneos baseada na construção de linhas de destilação em um diagrama triangular calculadas para uma coluna de retificação operando em condições de refluxo total. Os azeótropos binários correspondem aos pontos de partida das linhas de destilação calculadas nas fronteiras dos respectivos sistemas binários, sendo que o ponto de azeotropia heterogêneo, no caso de sistemas ternários, representa o encontro de todas as linhas de destilação calculadas. Os autores empregaram os modelos NRTL e Wilson na descrição termodinâmica das fases líquidas, sendo que o método desenvolvido foi aplicado ao sistema etanol/ciclohexano/água.

Eckert e Kubicek [8] generalizaram a metodologia desenvolvida por Fidkowski et. alli [30] aplicando-a a sistemas heterogêneos, onde múltiplas fases líquidas podem coexistir em equilíbrio. Os autores aplicaram a metodologia desenvolvida ao sistemas etanol/ciclohexano/água/benzeno e etanol/ciclohexano/água à 1,013 bar, sendo que as fases líquidas foram descritas termodinamicamente por meio do modelo NRTL, cujos parâmetros binários de interação (equilíbrio líquido-vapor) foram retirados de Gmehling et alli [32]. A equação de Antoine foi empregada para o cálculo da pressão de vapor, sendo suas respectivas constantes retiradas de Prausnitz et alli [25]. A fase vapor foi considerada ideal.

### **III.3 CÁLCULO DE PONTOS DE AZEOTROPIA**

Os diferentes tipos de comportamento de fase que ocorrem em sistemas líquido-vapor binários podem ser conhecidos empregando uma quantidade conhecida como volatilidade relativa. A volatilidade relativa do componente  $i$  em relação ao componente  $j$  é convencionalmente definida como:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i x_j}{x_i y_j} = f(T, P, \bar{X}, \bar{Y}) \quad (36)$$

onde  $\bar{X}$  e  $\bar{Y}$  correspondem aos vetores de composições das fases líquida e vapor, respectivamente.

Para um sistema binário,  $x_2 = 1 - x_1$  e  $y_2 = 1 - y_1$ , sendo o componente 1 o de menor ponto de ebulição (mais volátil) ou maior pressão de vapor. Substituindo-se na equação (36) tem-se:

$$\alpha_{12} = \frac{y_1(1-x_1)}{x_1(1-y_1)} \quad (37)$$

que, resolvida para  $y_1$ , origina:

$$y_1 = \frac{\alpha_{12}x_1}{1 + (\alpha_{12} - 1)x_1} \quad (38)$$

O tipo de comportamento de fase exibido será determinado pela variação da volatilidade relativa com a composição. Se  $\alpha_{12}$  varia grandemente com a composição, é possível que se tenha valores maiores que a unidade em algumas concentrações, e menores que a unidade em outras concentrações. Sendo  $\alpha_{12}$  contínua em composição, quando  $\alpha$  for igual à unidade, a equação (38) fornece  $y_1 = x_1$ , sendo que a temperatura, pressão e composição em que isto ocorre, caracterizam o estado de azeotropia.

Quando  $\alpha_{12} > 1$  a baixas concentrações e  $\alpha_{12} < 1$  a altas concentrações, o azeótropo será caracterizado como de ponto de ebulição mínimo, ou seja, a uma dada pressão, a temperatura de ebulição do azeótropo é menor do que a temperatura de ebulição de cada um dos componentes puros. A curva pressão-composição exibe um máximo e a curva temperatura-composição exibe um mínimo, ambos à composição azeotrópica. Tais sistemas azeotrópicos frequentemente ocorrem quando os dois componentes não são similares funcionalmente e os pontos de ebulição são grandemente diferentes, em torno de 25°C, aproximadamente. Um exemplo típico é o sistema etanol/água. Uma característica importante desses sistemas é a impossibilidade da obtenção, por destilação convencional sucessiva, dos componentes puros, a uma dada pressão ou temperatura.

Quando  $\alpha_{12} < 1$  a baixas concentrações e  $\alpha_{12} > 1$  a altas concentrações, ocorre um azeótropo de ponto de ebulição máximo. Neste caso, o gráfico isobárico exibe um

mínimo e o gráfico isotérmico exibe um máximo. Este tipo de azeótropo é menos comum do que o anterior e um exemplo típico é o sistema acetona/clorofórmio.

Um sistema com potencial de formação de azeótropo de baixo ponto de ebulição pode consistir de dois componentes que não são completamente miscíveis na fase líquida. Neste caso, para um sistema binário, tem-se um máximo de solubilidade do componente 1 no componente 2 denominado  $x_s$  e um máximo de solubilidade do componente 2 no componente 1, denominado  $1 - x_s'$ . Quando uma mistura líquida possuir composição total entre  $x_s$  e  $x_s'$ , ela se separará em duas fases, com composição  $x_s$  e  $x_s'$ , respectivamente. Para este sistema, um vapor com a composição azeotrópica formará, quando condensado, duas fases líquidas com frações molares  $x_s$  e  $x_s'$ , caracterizando o azeótropo heterogêneo. O sistema butanol/água constitui um exemplo desta categoria de azeótropo.

Em casos de sistemas binários, pode-se prever a existência ou não de um azeótropo para uma dada mistura. Sendo  $\alpha$  uma função contínua, tem-se:

$$\alpha_{12} \Big|_{x_1=0} = \frac{\gamma_1^\infty P_1^{vap}}{P_2^{vap}} \quad (39)$$

$$\alpha_{12} \Big|_{x_1=1} = \frac{P_1^{vap}}{\gamma_2^\infty P_2^{vap}}$$

caso um dos valores acima for menor que a unidade e o outro maior que a unidade, então um azeótropo existe, pois  $\alpha_{12}$  é uma função contínua de  $x_1$ , devendo passar na unidade em alguma composição intermediária (no caso, a composição azeotrópica).

Segundo Walas [33], um critério adequado para a determinação de azeótropos para misturas multicomponentes, quando a correlação para o coeficiente de atividade é conhecida, é dado por:

$$\sum_{i=1}^{c-1} |\alpha_{ic} - 1| = \text{zero} \quad (40)$$

O teorema de Gibbs-Konovalov (Malesinski [34] e Maciel[2]) estabelece que, para sistemas multicomponentes, as seguintes condições precisam ser satisfeitas no ponto azeotrópico:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial P}{\partial x_j} \right)_{T, x_i}^{\text{AZEOTROPO}} &= 0 \\ \left( \frac{\partial P}{\partial y_j} \right)_{T, y_i}^{\text{AZEOTROPO}} &= 0 \\ \left( \frac{\partial T}{\partial x_j} \right)_{T, x_i}^{\text{AZEOTROPO}} &= 0 \\ \left( \frac{\partial T}{\partial y_j} \right)_{T, y_i}^{\text{AZEOTROPO}} &= 0 \\ \bar{x}_i &= \bar{y}_i \end{aligned} \quad (41)$$

para  $i = 1, 2, \dots, C$  e  $j = 1, 2, \dots, C$ . Qualquer uma das condições acima, quando satisfeitas, caracterizam o estado azeotrópico.

Os trabalhos publicados na literatura, referentes ao cálculo de azeótropos se referem, em sua grande maioria, à aplicação das condições envolvendo as derivadas parciais. Este é o motivo pelo qual ainda não existe método robusto para o cálculo de azeótropos multicomponentes heterogêneos. Existem problemas de instabilidade numérica e localização de máximos e mínimos locais, ao invés de globais.

O método desenvolvido neste trabalho de tese, inédito na literatura publicada, está baseado na igualdade das frações molares de todos os componentes nas fases líquida e vapor e na aplicação do método RQP[35] (Recursive Equality Quadratic Programming) para a minimização da função objetivo abaixo desenvolvida, conforme equação (42). O método de Newton-Raphson foi empregado no refino da solução encontrada, até que a precisão definida no início dos cálculos ( $\varepsilon = 1 \times 10^{-6}$ ) seja obtida.

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{C-1} \left( \left| \bar{x}_i - \bar{y}_i \right| \right) + |T_{bolha} - T_{orvalho}| \quad (42)$$

Restrições:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^C \bar{x}_i &= 1 \\ \sum_{i=1}^C \bar{y}_i &= 1 \end{aligned} \quad (43)$$

A função objetivo empregada originou-se, em um primeiro momento, da abordagem de cálculo adotada, ou seja, obrigatoriedade da igualdade das composições das fases líquida e vapor no ponto de azeótropo, sendo que o acréscimo do termo da diferença entre as temperaturas de orvalho e bolha contribuiu significativamente para a minimização de ocorrências de instabilidades numéricas e problemas de convergência durante o procedimento de cálculo.

Objetivando-se a eliminação da influência do tipo de modelo termodinâmico adotado sobre a convergência e precisão dos resultados, foram empregados os mesmos modelos e parâmetros citados pela literatura nos respectivos casos em estudo, tanto para a fase líquida como para a fase vapor.

### **III.4 ASPECTOS DO PROGRAMA DESENVOLVIDO**

O programa elaborado é aplicável a sistemas multicomponentes, determinando azeótropos homogêneos e heterogêneos à pressão fixada no início do procedimento de cálculo. A metodologia é totalmente independente do fornecimento de estimativas iniciais, com o respectivo emprego do ponto de bolha multifásico na busca da região onde se encontra o azeótropo; esta peculiaridade do método é de extrema importância, principalmente nos casos de sistemas com poucos dados experimentais, onde não se conhece, com exatidão, a região de ocorrência do azeótropo.

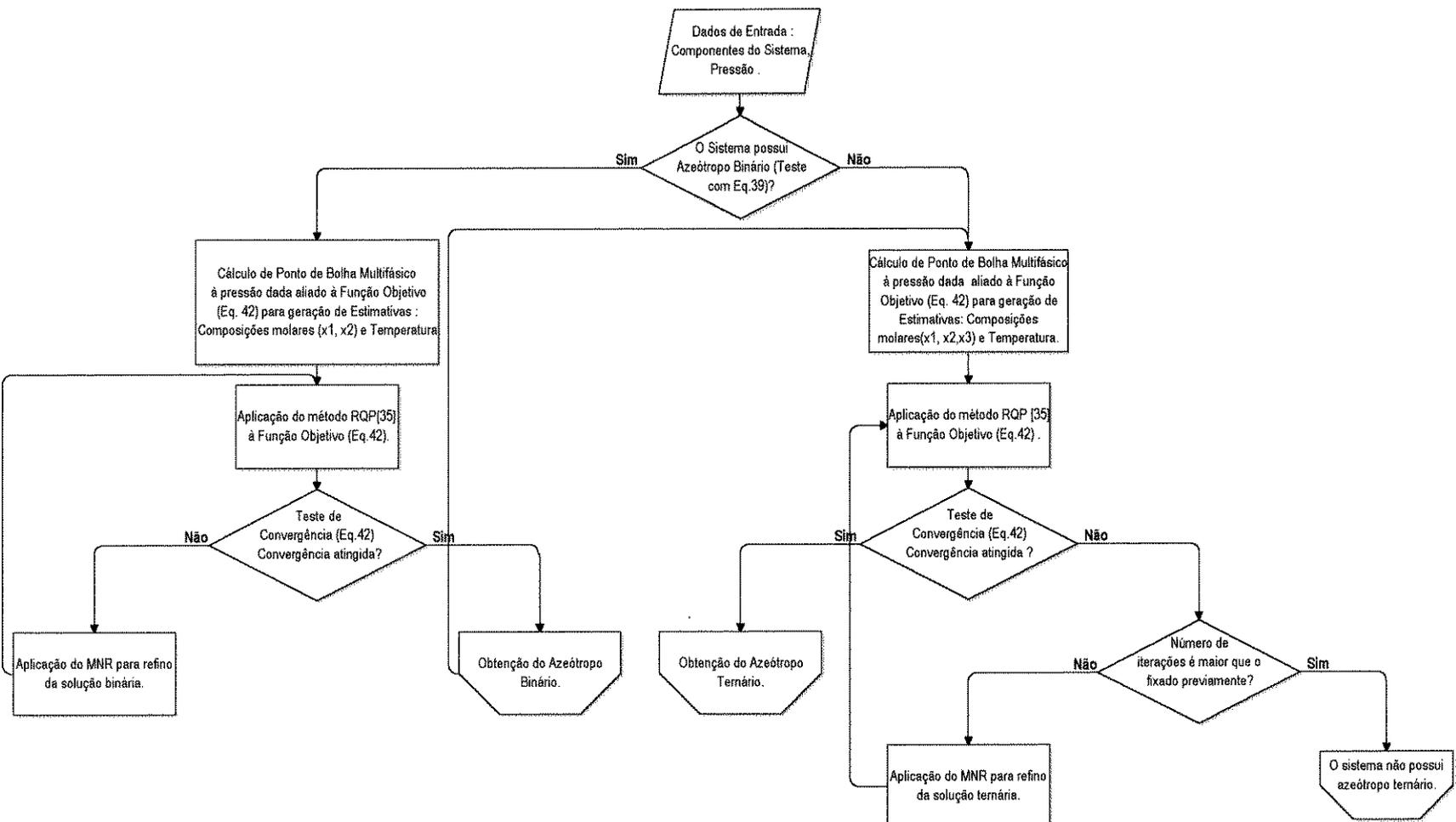
Inicialmente, a possibilidade de existência de azeótropos binários é estudada e, posteriormente, inicia-se a busca para azeótropos ternários. O emprego do método de Newton-Raphson permite o refino da solução proveniente da rotina de minimização, minimizando consideravelmente as instabilidades numéricas presentes no procedimento de cálculo.

Abaixo seguem os passos executados pelo programa elaborado (ver figura 8):

- I. Aplicação do cálculo do ponto de bolha multifásico aliado a equação (42) para a obtenção das estimativas para o azeótropo binário;
- II. Emprego do teste para azeótropos binários (equação 39); caso negativo, inicia-se o item III referente ao cálculo de azeótropos ternários; caso positivo, aplica-se a rotina de minimização RQP [35] associada ao método de Newton-Raphson para a obtenção da temperatura e composições azeotrópicas;
- III. Aplicação do cálculo do ponto de bolha multifásico aliado à equação (42) para a obtenção das estimativas para o azeótropo ternário;

IV. Emprego da rotina de minimização RQP [35] associada ao método de Newton-Raphson para a obtenção da temperatura e composições azeotrópicas.

Figura 8: Fluxograma de programa de cálculo de Pontos de Azeotropia desenvolvido



### III.5 RESULTADOS OBTIDOS

A metodologia desenvolvida foi validada por meio de uma série de cálculos de azeótropos homogêneos e heterogêneos de sistemas reportados pela literatura, sendo comparados os resultados obtidos e os citados pela literatura com dados experimentais extraídos de Horsley [9].

As tabelas 4, 5, 6, e 7 apresentam aplicações do programa desenvolvido para sistemas que possuem comportamento azeotrópico. Os desvios médios apresentados foram obtidos pela aplicação da seguinte fórmula:

$$Desvio(\%) = \frac{\sum_{i=1}^C \left( \frac{|x_i^{calculado} - x_i^{experimental}|}{x_i^{experimental}} \right) + \left| \frac{T_{az}^{calculado} - T_{az}^{experimental}}{T_{az}^{experimental}} \right|}{C+1} \times 100 \quad (44)$$

onde a variável  $x$  corresponde à composição do ponto de azeótropo e  $T_{az}$  é a temperatura respectiva.

O desempenho da metodologia de cálculo foi avaliado inicialmente por meio do cálculo dos azeótropos binários e ternários para o sistema etanol/benzeno/água à 1 atm. O modelo NRTL foi empregado para a fase líquida, sendo que a fase vapor foi considerada ideal por questão de comparação (nada impede a utilização de modelos de coeficientes de fugacidade para a fase vapor). Os parâmetros do modelo da fase líquida foram retirados de Pham e Doherty [6]. Os resultados obtidos estão dispostos na tabela 4, sendo os mesmos comparados com os dados experimentais (extraídos de Horsley [9]) e os resultados obtidos por Pham e Doherty [6]. Houve uma excelente concordância entre os resultados obtidos e os reportados pela literatura; com relação ao azeótropo ternário, os valores obtidos pelo programa e os reportados pela literatura,

embora próximos, apresentam um erro médio de 9% com relação aos valores experimentais.

Os azeótropos binários e ternários à 1 atm para o sistema etanol/ciclohexano/água foram também obtidos pelo programa desenvolvido, sendo os resultados dispostos na tabela 5. O modelo NRTL foi empregado para a fase líquida, sendo que a fase vapor foi considerada ideal. Os parâmetros empregados no modelo da fase líquida foram extraídos de Keil et alli [7]. A concordância entre os resultados obtidos e os reportados pela literatura é muito boa; a influência da fonte dos parâmetros do modelo empregado para a fase líquida é nítida: os resultados obtidos para o azeótropo etanol-água empregando-se os parâmetros de Pham e Doherty [6] (vide tabela 4) foram muito superiores aos obtidos pela aplicação dos parâmetros extraídos de Keil et alli [7] (vide tabela 5).

As tabelas 6 e 7 apresentam os resultados para o azeótropo ternário do sistema etanol-ciclohexano-água à 1 atm, sendo que o modelo NRTL foi empregado para a fase líquida e a fase vapor foi considerada ideal. Os parâmetros de interação do modelo NRTL foram extraídos de Gmehling et alli [32]. Houve uma excelente concordância entre os resultados obtidos e os reportados pela literatura, principalmente no tocante às composições molares das fases líquidas individuais e temperatura do azeótropo.

**Tabela 4:** Dados azeotrópicos para o sistema Etanol-Benzeno-Água à 1,013 bar. O modelo NRTL foi empregado para a fase líquida; a fase vapor foi considerada ideal. Os desvios abaixo referem-se à comparação dos dados calculados (Desvio<sub>1</sub>(%)) e reportados pela literatura (Desvio<sub>2</sub>(%)) com os respectivos dados experimentais.

Sistema	Valores preditos				Dados de Pham e Doherty [6]				Dados Exp. (Horsley [9])				Desvios relativos (%)	
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T <sub>az</sub> (K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T <sub>az</sub> (K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T <sub>az</sub> (K)	Desvio <sub>1</sub>	Desvio <sub>2</sub>
Etanol (1) Benzeno (2)	0,4506	0,5493	-	341,48	0,4487	0,5513	-	341,34	0,4393	0,5607	-	341,15	1,6	1,3
Etanol (1) Água (3)	0,9001	-	0,0999	351,24	0,8938	-	0,1062	351,16	0,9037	-	0,0963	351,32	1,4	3,8
Benzeno (2) Água (3)	-	0,7007	0,2992	342,51	-	0,6998	0,3002	342,29	-	0,7044	0,2956	342,40	0,6	0,7
Etanol (1) Benzeno (2) Água (3)	0,2722	0,5224	0,2054	337,43	0,2738	0,5217	0,2045	337,26	0,2282	0,5387	0,2331	338,01	8,6	8,9

**Tabela 5:** Dados azeotrópicos para o sistema Etanol-Ciclohexano-Água à 0,99 bar. O modelo NRTL foi empregado para a fase líquida; a fase vapor foi considerada ideal. Os desvios abaixo referem-se à comparação dos dados calculados (Desvio<sub>1</sub>(%)) e reportados pela literatura (Desvio<sub>2</sub>(%)) com os respectivos dados experimentais.

Sistema	Valores preditos				Dados de Keil et. alli. [7]				Dados Exp. (Horsley [9])				Desvios relativos (%)	
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T <sub>az</sub> (K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T <sub>az</sub> (K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T <sub>az</sub> (K)	Desvio <sub>1</sub>	Desvio <sub>2</sub>
Etanol (1) Ciclohex.(2)	0,4489	0,5510	-	337,74	0,4475	0,5525	-	-	0,4542	0,5458	-	-	1,1	1,4
Etanol (1) Água (3)	0,8743	-	0,1256	350,78	0,8707	-	0,1293	-	0,9037	-	0,0963	351,32	16,8	19,0
Ciclohex.(2) Água (3)	-	0,7012	0,2987	342,16	-	0,7021	0,2979	-	-	0,7002	0,2998	-	0,3	0,5
Etanol (1) Ciclohex.(2) Água (3)	0,3078	0,5295	0,1626	335,41	0,3271	0,5223	0,1506	-	0,3180	0,5020	0,1800	-	6,1	7,8

**Tabela 6:** Dados azeotrópicos para o sistema Etanol-Ciclohexano-Água à 1,013 bar. O modelo NRTL foi empregado para a fase líquida; a fase vapor foi considerada ideal. Os desvios abaixo referem-se à comparação dos dados calculados (Desvio<sub>1</sub>(%)) e reportados pela literatura (Desvio<sub>2</sub>(%)) com os respectivos dados experimentais.

Sistema	Valores preditos				Dados de Eckert e Kubicek [8]				Dados Exp. (Horsley [9])				Desvios relativos (%)	
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T <sub>az</sub> (K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T <sub>az</sub> (K)	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	T <sub>az</sub> (K)	Desvio <sub>1</sub>	Desvio <sub>2</sub>
Etanol (1)														
Ciclohex.(2)	0,3268	0,5226	0,1506	335,2	0,3167	0,5265	0,1568	335,6	0,3180	0,5020	0,1800	-	7,7	6,1
Água (3)														

**Tabela 7 :** Comparação das composições das fases orgânica e aquosa para o sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3) à 1,013 bar preditos pelo programa e os citados por Eckert e Kubicek [8]

Fonte	Fase Líquida 1			Fase Líquida 2		
	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
Valores preditos	0,6160	0,0530	0,3310	0,0906	0,9062	0,0032
Eckert e Kubicek [8]	0,5994	0,0532	0,3474	0,0880	0,9092	0,0028

### III.6 CONCLUSÕES

O conhecimento das características termodinâmicas dos pontos de azeotropia em uma mistura multicomponente é importante para os estudos teóricos de comportamento de fases e no projeto de sistemas de separação via destilação. A presença de azeótropos em misturas multicomponentes torna complexo o seqüenciamento de operações de separação para a obtenção de produtos desejados.

A metodologia desenvolvida para a formulação da função objetivo e o método numérico aplicado permitem o cálculo de azeótropos homogêneos e heterogêneos para sistemas multicomponentes, sendo totalmente independente do fornecimento de estimativas para o ponto de azeótropo, graças à presença de um procedimento eficiente de localização da região circunvizinha ao azeótropo, baseada no emprego de cálculos de ponto de bolha multifásicos. Este procedimento é de suma importância no caso da localização de azeótropos multicomponentes heterogêneos, caracterizados pela ocorrência de três ou mais fases em equilíbrio. A eficiência da rotina de localização do ponto de azeotropia aliada ao emprego do método de Newton-Raphson, para refino da solução e eliminação das instabilidades numéricas pertinentes ao procedimento de cálculo, contribuiu significativamente para a robustez e o sucesso do método de minimização empregado.

Os resultados obtidos mostraram que o programa desenvolvido reproduziu com fidelidade os valores reportados pela literatura, valendo salientar que esta comparação só possui coerência quando os mesmos modelos e respectivos parâmetros são empregados conjuntamente. A influência da qualidade dos parâmetros empregados nos modelos dos coeficientes de atividade da fase líquida é evidente. As condições em que os experimentos foram feitos, e daí, a confiabilidade dos dados experimentais, também devem ser levadas em conta. Os maiores erros cometidos estão relacionados aos valores de composição da fase líquida global, sendo que os valores de temperatura

obtidos para o ponto de azeótropo estão muito próximos dos obtidos experimentalmente.

A metodologia apresentada pode também ser empregada para testar a qualidade e coerência de modelos termodinâmicos de equilíbrio líquido-líquido-vapor.

---

## **IV. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA NO ESTADO ESTACIONÁRIO**

### **IV.1 INTRODUÇÃO**

Qualquer planta química possui unidades de separação para recuperar, separar ou obter alta pureza de produtos, sub-produtos ou matéria prima não reagida. Embora muitos processos de separação estão sendo desenvolvidos nos dias de hoje, a destilação domina todo o espectro do mundo dos processos de separação, especialmente por sua capacidade de separar misturas não ideais e grandes quantidades de matérias primas.

A destilação azeotrópica é um processo de separação aplicado às substâncias com pontos de ebulição próximos ou formadoras de azeótropos. Durante este processo, as volatilidades relativas entre os componentes a serem separados são aumentadas pela adição de um terceiro componente, conhecido como solvente. Normalmente, o solvente é alimentado no topo da coluna, formando um azeótropo de baixo ponto de ebulição com um dos componentes a serem separados, se o azeótropo original da mistura for de mínimo ponto de ebulição. Vapor com a composição azeotrópica é condensado e, para sistemas heterogêneos, formam-se duas fases líquidas, que se estabelecem na operação seguinte, no acumulador ou separador de fases líquidas.

Um exemplo clássico de destilação azeotrópica é o da separação do etanol da água pela aplicação de benzeno. Em uma configuração típica, um ou mais equipamentos concentram o álcool diluído para níveis de composição próximos ao do azeótropo água-etanol, entrando a mistura na coluna azeotrópica propriamente dita. Obtém-se etanol de alta pureza no fundo da coluna azeotrópica, sendo que água à elevada pureza é obtida no fundo da coluna de recuperação. O vapor do topo da coluna de recuperação, contendo água, etanol e uma pequena quantidade de solvente é condensado e retornado para o decantador. A corrente de reposição de solvente

simplesmente repõe perdas (mínimas, da ordem de ppm) ocorridas nas colunas azeotrópica e de recuperação.

Para que qualquer processo de separação apresente níveis aceitáveis de eficiências operacional e econômica é fundamental a presença de estratégias de controle que, aliadas a modelos realísticos, possibilitam condições operacionais otimizadas. A modelagem e simulação de colunas de destilação azeotrópica no estado estacionário se constitui etapa importante para o desenvolvimento de modelo dinâmico do processo, elemento indispensável para a aplicação de estratégias de controle posteriormente.

Este capítulo apresenta um algoritmo de cálculo de coluna de destilação azeotrópica no estado estacionário, cujo procedimento é dividido em duas etapas:

- metodologia de obtenção de estimativas dos perfis de temperatura e composição e número e tipo de fases nos estágios da coluna, por meio de aplicação do simulador comercial de processos PRO/II [10];
- resolução das equações MESH pertencentes ao modelo da coluna por meio do método de Newton-Raphson de convergência global, seguindo a abordagem de resolução simultânea.

## **IV.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Os primeiros trabalhos relacionados à simulação de colunas de destilação multicomponente são os reportados por Thiele e Geddes [36] e Lewis e Mathenson [37], onde os cálculos eram efetuados analiticamente prato a prato, partindo-se do topo em direção ao fundo da coluna ou vice-versa; para o sucesso destes algoritmos são necessárias estimativas iniciais razoáveis dos perfis de temperatura e composição ao longo da coluna.

O trabalho reportado por Naphtali e Sandholm [11] representou um marco na simulação de colunas de destilação multicomponente, principalmente em termos das vantagens práticas conseguidas. As equações de conservação de massa e energia e as de equilíbrio foram linearizadas e agrupadas por estágio; a série resultante de equações originou uma estrutura matricial tridiagonal resolvida pela aplicação do método de Newton-Raphson, com convergência quadrática. O emprego de eficiências de Murphree de maneira rigorosa, o tratamento correto dado às misturas não-ideais, o grande número de especificações permitidas são algumas das vantagens reportadas pela literatura. O trabalho de Greenstadt e Bard [38] apresenta também algoritmo de resolução simultânea para as equações MESH.

A técnica de resolução por etapas, com o agrupamento das equações do modelo em subsistemas de equações e posterior solução sequencial surgiu paralelamente aos métodos de resolução simultânea anteriormente reportados. Os trabalhos de Boston e Sullivan [39] e Wang e Henke [40] ilustram esta vertente de cálculo.

Um dos primeiros trabalhos envolvendo algoritmos de cálculo trifásico para colunas de destilação foi o de Block e Hegner [41] durante a década de 70. Os autores realizaram uma extensão do método de modelagem de colunas de destilação bifásicas ao caso trifásico (duas fases líquidas e uma fase vapor em cada estágio), empregando a fase líquida global nas equações de balanço e assumindo eficiências de Murphree iguais a 100% em cada estágio, sendo empregado o método de Newton-Raphson para a resolução das mesmas. As estimativas para as composições das fases líquidas em cada prato foram obtidas pela aplicação de “flash” líquido-líquido em cada estágio; as estimativas para as composições da fase vapor e o perfil de temperatura em cada estágio foram obtidas do emprego de cálculos de pontos de bolha por estágio. Infelizmente, os autores não discutem peculiaridades do processo de convergência do algoritmo elaborado. Resultados para a destilação do sistema propanol/butanol/água foram apresentados.

Ross e Seider [42] apresentam um algoritmo de cálculo para colunas de destilação trifásicas baseado no emprego dos modelos aproximados de Boston e Sullivan [39] para cálculo das razões de equilíbrio e entalpias. O algoritmo possui dois “loops” de cálculo: interno, para solução das equações MESH com o emprego de modelos aproximados para estimativa das razões de equilíbrio, e externo, para o cálculo das composições das fases líquidas com o emprego de modelos rigorosos para os coeficientes de atividade e do algoritmo de Gautam e Seider [43] para o cálculo dos fatores de separação de uma fase líquida em relação a outra. Os autores verificaram que, para alguns sistemas, conforme a eficiência do prato é diminuída, há um aumento da tendência do aparecimento de uma segunda fase líquida no respectivo estágio desvirtuando a hipótese do equilíbrio de fases neste ponto. Os resultados para o sistema propanol-água-butanol em uma coluna com doze estágios são apresentados; os autores empregaram o modelo NRTL, omitindo a fonte das equações de pressão de vapor e entalpia empregadas. Não foram utilizadas correntes laterais e o decantador no topo da coluna.

Ferraris e Morbidelli [44] desenvolveram um algoritmo englobando três métodos de cálculos de colunas de destilação trifásica: resolução simultânea, resolução por etapas e método dos “flashes” sucessivos. Uma região trifásica foi definida previamente no início do procedimento de cálculo. Os cálculos são iniciados pelo método de resolução simultânea de Newton-Raphson que procede a avaliação, em cada iteração, dos resíduos das equações MESH de todos os estágios; se a soma de todos os resíduos em uma iteração aumentar em relação à iteração anterior, aciona-se o método de resolução por etapas, até que ocorra uma redução do resíduo em relação ao anterior; retorna-se ao método de Newton-Raphson até que o resíduo obtido esteja dentro dos valores de convergência adotados. O método dos “flashes” sucessivos é empregado no final do procedimento de cálculo para checagem do número de fases encontrado por estágio, sendo que, em caso de distorções em relação à região trifásica arbitrada no início do procedimento de cálculo, retorna-se ao início do algoritmo. O algoritmo

desenvolvido foi testado para o sistema água/propanol/butanol, empregando-se condições de processo similares às reportadas por Block e Hegner [41].

Prokopakis e Seider [45] desenvolveram um procedimento para obtenção de soluções com alta pureza do componente de interesse no fundo da coluna de destilação azeotrópica. A metodologia apresentada está baseada na aplicação do algoritmo de Powell's [46] para a minimização de uma função objetivo especialmente elaborada visando a obtenção de soluções de elevada pureza aliada à resolução prato a prato das equações MESH. O algoritmo desenvolvido foi aplicado ao sistema etanol/benzeno/água, sendo a fase líquida modelada pela equação UNIQUAC. A existência de múltiplas soluções para o sistema etanol-benzeno-água foi verificada, comprovando-se duas soluções anteriormente referidas por Magnussen et alli. [47].

Pucci, Mikitenko e Asselineau [48] elaboraram um algoritmo de cálculo prato a prato para colunas de destilação trifásicas, sendo a posição dos estágios trifásicos determinada automaticamente, embora a área de cálculo trifásico seja previamente definida no início do procedimento de cálculo. A fase líquida foi modelada segundo o modelo NRTL. Após a geração de estimativas para os perfis de temperatura e concentração, os autores empregaram um "flash" isobárico e isoentálpico em cada estágio, baseando-se no tipo de fase anteriormente definido, acopladas ao método de Newton-Raphson. O algoritmo desenvolvido foi aplicado ao sistema acetona/butanol/água, comparando-se os resultados obtidos por simulação com dados experimentais obtidos pelos próprios autores.

Kovach e Seider [49] desenvolveram um algoritmo para simulação de colunas de destilação trifásica acopladas a um separador de fases (decantador). O algoritmo realiza uma extensão do método de Naphtali e Sandholm [11] ao caso trifásico pela introdução de variáveis relacionadas à segunda fase líquida; o método homotopia-contínuo desenvolvido por Allgower e Georg [50] é empregado para que se resolva o

problema do equilíbrio líquido-líquido e se evite o surgimento de múltiplas soluções. Os autores realizam também um estudo sobre a influência da razão de refluxo sobre o aparecimento de uma segunda fase líquida nos pratos no interior da coluna. O algoritmo desenvolvido foi aplicado aos sistemas etanol/benzeno/água com as condições de processo estabelecidas por Magnussen et. ali. [47] e álcool sec-butílico /éter sec-butílico/água/metil-etil-cetona, comparando os resultados deste último com dados experimentais.

Kingsley e Lucia [51] desenvolveram um algoritmo para cálculo de destilação trifásica heterogênea com as seguintes características: inicialização e solução do algoritmo de cálculo de destilação homogênea para a obtenção de estimativas para os perfis de temperatura e composição para o caso heterogêneo, emprego de cálculos de equilíbrio líquido-líquido sobre cada estágio homogêneo, emprego de cálculos de “flash” trifásico sobre os estágios considerados potenciais sobre o ponto de vista de ocorrência de duas fases líquidas e uma fase vapor (detectados pelo passo anterior), solução da coluna de destilação heterogênea. O modelo UNIQUAC foi empregado para a descrição da fase líquida sendo que a fase vapor foi calculada segundo o modelo Virial. O algoritmo desenvolvido foi aplicado aos sistemas propanol/butanol/água descrito por Block e Hegner [41], água/ciclohexano/2-propanol descrito por Ross e Seider [42] e acetonitrila-água-acrilonitrila descrito por Ferraris e Morbidelli [44].

Cairns e Furzer [52,53,54] apresentaram um extenso trabalho em 1990 que pode ser subdividido em três partes: simulação de uma coluna de destilação azeotrópica trifásica operando em refluxo total, sendo o algoritmo desenvolvido aplicado ao processo de desidratação de etanol através do emprego de uma fração impura de isooctano contendo onze componentes (solvente) com os resultados obtidos por simulação comparados com dados experimentais; revisão dos principais métodos de cálculo de colunas de destilação azeotrópica, com ênfase nas dificuldades surgidas pela introdução de uma segunda fase líquida na modelagem da coluna,

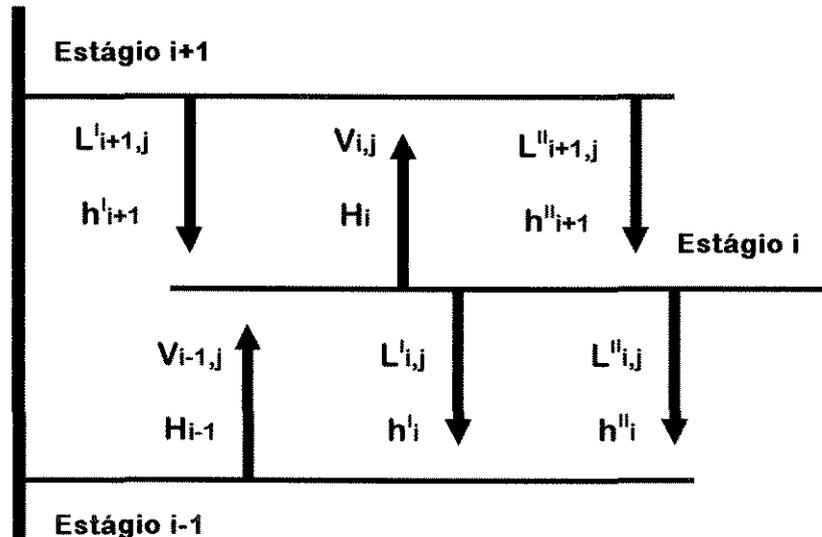
desenvolvimento de um algoritmo para cálculo de estabilidade de fase e separação de fases líquidas baseado na análise do plano tangente e elaboração de um algoritmo para simulação de colunas de destilação azeotrópica trifásica baseado na resolução das equações de balanço de massa e equilíbrio (as equações de balanço de energia não foram levadas em conta); estudo da influência dos diferentes modelos termodinâmicos comumente empregados para a descrição da fase líquida (NRTL, ASOG, ASOG modificado, UNIQUAC, UNIFAC-ELV, UNIFAC-ELL e UNIFAC modificado) sobre os resultados obtidos da simulação de colunas de destilação azeotrópica trifásica. As mudanças no número de estágios teóricos requeridos para uma dada separação depende, segundo o trabalho apresentado, do modelo termodinâmico escolhido para a descrição da fase líquida. Estudou-se a influência da razão de refluxo, localização do prato de alimentação e número de estágios para a desidratação de etanol com 2,2,4-trimetil-pentano, sendo abordado também o aparecimento de múltiplas soluções para este sistema.

Bossen, Jorgensen e Gani [55] apresentam um estudo detalhado sobre a simulação, projeto e análise de colunas de destilação azeotrópica. Inicialmente os autores apresentam uma sistemática de identificação e cálculo de azeotrópos binários e ternários, homogêneos e heterogêneos. Condições para o aparecimento de múltiplos estados estacionários são abordadas.

Bekiaris, Meski e Morari [56] apresentam um estudo completo sobre a ocorrência de múltiplos estados estacionários na simulação de colunas de destilação azeotrópicas heterogêneas ternárias. Através da elaboração de diagramas de bifurcação empregando a vazão de destilado como parâmetro, os autores desenvolveram uma metodologia que, em casos de colunas operando à razão de refluxo infinito e número infinito de estágios, permite a predição de ocorrência ou não de múltiplos estados estacionários.

### IV.3 MODELAGEM DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO AZEOTRÓPICA

O algoritmo desenvolvido é baseado no cálculo das equações MESH para colunas de destilação azeotrópica contendo N estágios de separação e C espécies químicas que não reagem. A figura 9 ilustra um estágio de equilíbrio típico:



**Figura 9:** Estágios de Equilíbrio típicos

Os processos físicos que ocorrem no estágio i podem ser descritos pelas equações abaixo, baseando-se em Naphtali e Sandholm [11]:

- **Balanco de Massa:** 
$$M_{i,j} = V_{i-1,j} + L'_{i+1,j} + L''_{i+1,j} + f_{i,j} - V_{i,j} - L'_{i,j} - L''_{i,j} \quad (45)$$
  

$$j=1,\dots,C ; i=1,\dots,N$$

- **Balanco de Energia:** 
$$E_i = H_{i-1} + h'_{i+1} + h''_{i+1} + h_{f_i} - H_i - h^i - h''_i \quad (46)$$
  

$$i = 1,\dots,N$$

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 & Q_{i,j}^I = \frac{\eta_i^I K_{i,j}^I V_i L_{i,j}^I}{L_i^I} - V_{i,j} + \frac{(1 - \eta_i^I) V_{i-1,j} V_i}{V_{i-1}} \\
 & Q_{i,j}^{II} = \frac{\eta_i^{II} K_{i,j}^{II} V_i L_{i,j}^{II}}{L_i^{II}} - V_{i,j} + \frac{(1 - \eta_i^{II}) V_{i-1,j} V_i}{V_{i-1}} \\
 & K_{i,j}^I = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}^I} \\
 & K_{i,j}^{II} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}^{II}}
 \end{aligned} \right\} \text{Relações de Equilíbrio:} \quad (47) \\
 & j = 1, \dots, C ; i = 1, \dots, N
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \left. \begin{aligned}
 & \sum_{j=1}^C x_{i,j}^I = 1 \\
 & \sum_{j=1}^C x_{i,j}^{II} = 1 \\
 & \sum_{j=1}^C y_{i,j} = 1
 \end{aligned} \right\} \text{Relação de soma das frações molares:} \quad (48) \\
 & j = 1, \dots, C ; i = 1, \dots, N
 \end{aligned}$$

O modelo reúne, portanto,  $4N + 3NC$  equações com  $6N + 4NC$  variáveis globais; para que o sistema de equações possua solução única, o número de variáveis deve ser igual ao número de equações; daí, são necessárias  $2N + NC$  especificações. Geralmente, as variáveis conhecidas para uma coluna de destilação são: as características da alimentação (composição molar da alimentação, temperatura e pressão da alimentação, posição do prato da alimentação e as condições energéticas da mesma) e a variação de pressão no interior da coluna. Para que se complemente o total de variáveis a serem especificadas, deve-se fornecer duas especificações, por exemplo: vazão molar no fundo da coluna, fração molar do componente chave no fundo da coluna, cargas térmicas do

condensador e refulvedor, razão de refluxo, etc. As variáveis a serem calculadas são as temperaturas no interior da coluna, vazões molares dos componentes nas fases líquidas e vapor e composições das respectivas fases.

#### **IV.4 ASPECTOS DO PROGRAMA DESENVOLVIDO**

Empregou-se o método simultâneo de resolução das equações (45) a (48), sendo o método de Newton-Raphson de convergência global utilizado. Com relação à abordagem de resolução simultânea adotada, têm-se as seguintes observações:

- O emprego de um algoritmo de resolução simultânea para o caso trifásico exige o conhecimento prévio do número de fases em equilíbrio em cada estágio da coluna, de modo que se possa definir as equações representativas dos modelos trifásicos e bifásicos nos respectivos estágios;
- Como o procedimento de cálculo é iterativo e devido ao método de Newton-Raphson empregado, são necessárias estimativas iniciais dos perfis de composição e temperatura próximas da solução, para que a convergência quadrática do método numérico possa surtir efeito.

O algoritmo, por conseguinte, possui duas partes básicas: inicial, vinculada à geração de estimativas iniciais dos perfis das variáveis de interesse e identificação do número de fases em equilíbrio em cada estágio, e final, relacionada à aplicação do método numérico ao conjunto de equações MESH.

A identificação do número de fases em equilíbrio em cada estágio da coluna e a geração das estimativas dos perfis de temperatura e composição das fases vapor e líquidas foram obtidas a partir do emprego do simulador PRO/II [10] aos sistemas estudados. Este novo e importante procedimento está relacionado à necessidade de

utilização de ferramentas disponíveis, de modo que a metodologia de cálculo seja facilitada.

O modelo desenvolvido foi validado pela aplicação do mesmo à separação do azeótropo etanol/água por meio do ciclohexano, sendo os resultados obtidos comparados com os fornecidos pelo simulador comercial PRO/II [10].

#### **IV.5 RESULTADOS OBTIDOS**

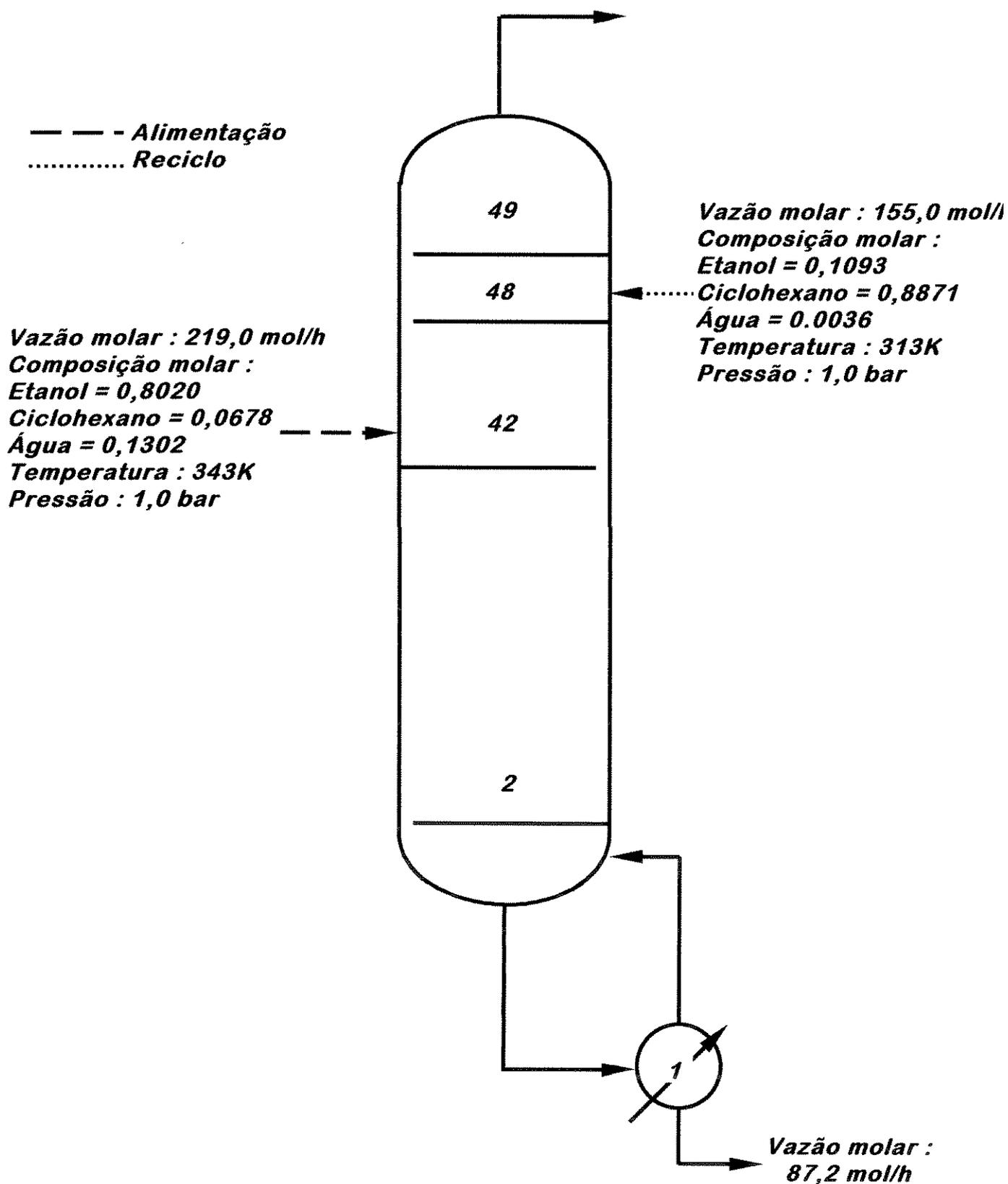
A separação do azeotrópo binário etanol/água por meio do benzeno em colunas de destilação azeotrópica é um caso clássico reportado na literatura de aplicação dos vários modelos de colunas de destilação azeotrópica desenvolvidos.

Atualmente existe a tendência de substituição do benzeno no meio industrial por compostos com danos menores à saúde da pessoa humana, dado à natureza cancerígena do mesmo. Um dos compostos com maior potencial para este fim é o ciclohexano, principalmente por possuir características físico-químicas semelhantes ao benzeno e ser menos prejudicial à saúde das pessoas.

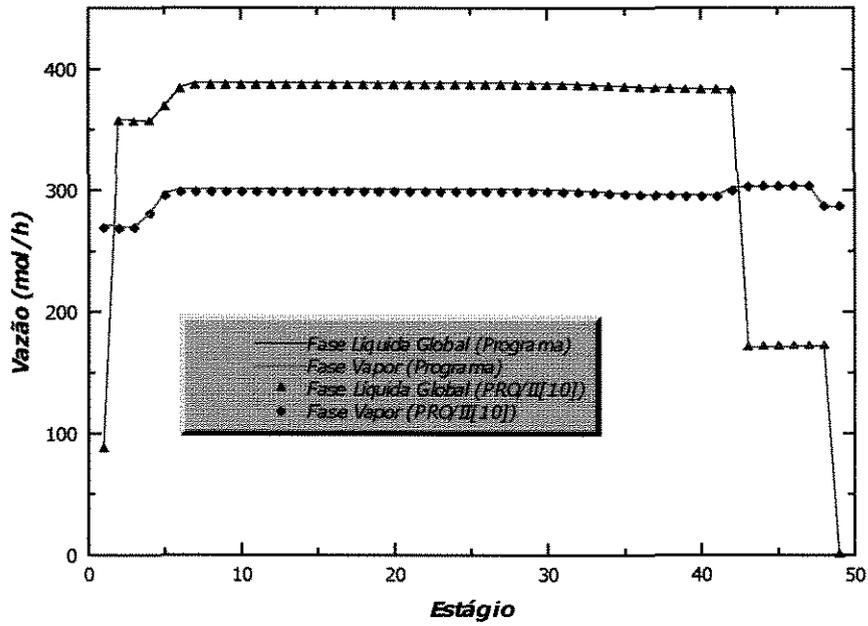
O algoritmo desenvolvido foi aplicado ao sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3), sendo os resultados dispostos nas tabelas e gráficos abaixo. A figura 10 apresenta um esquema geral da coluna simulada. A fase líquida foi descrita termodinamicamente pelo modelo UNIQUAC, sendo os parâmetros extraídos do simulador PRO/II [10]; a fase vapor foi considerada ideal. A eficiência de Murphree foi considerada igual à unidade.

O sistema simulado não engloba o conjunto condensador-decantador, sendo que as características da corrente proveniente do decantador foram obtidas através do emprego do simulador PRO/II [10].

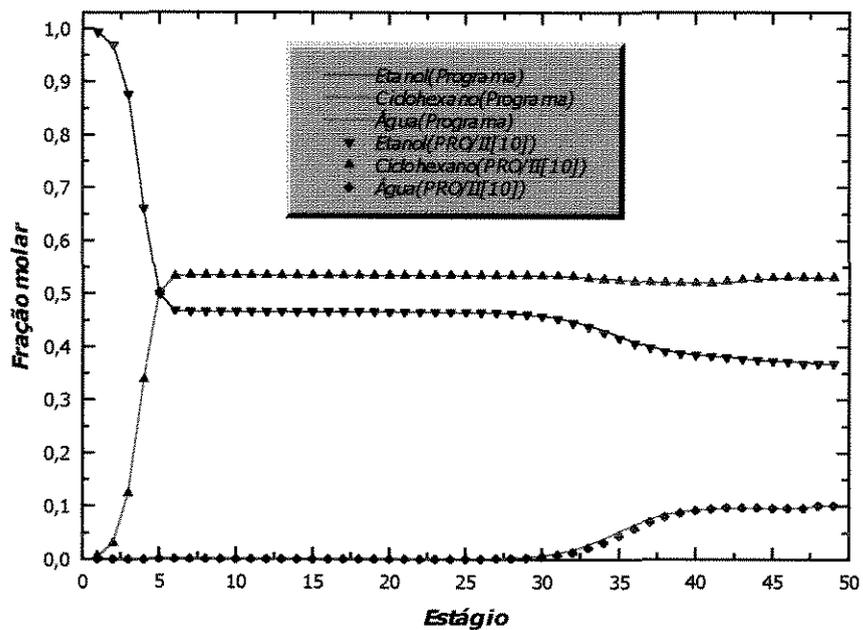
A variável especificada foi a vazão total da fase líquida no fundo da coluna; esta variável foi ajustada de acordo com o valor da pureza do etanol obtida, sendo que, até um certo valor limite, valores menores da vazão da fase líquida no fundo contribuem para um incremento na pureza do produto de interesse. A alimentação da coluna azeotrópica é constituída pela corrente com o binário etanol/água à temperatura azeotrópica acrescida da corrente proveniente do topo da coluna de recuperação, sendo que esta configuração, desenvolvida em estudos de Maciel e Vasconcelos [57], minimiza consideravelmente problemas de instabilidade numérica e convergência.



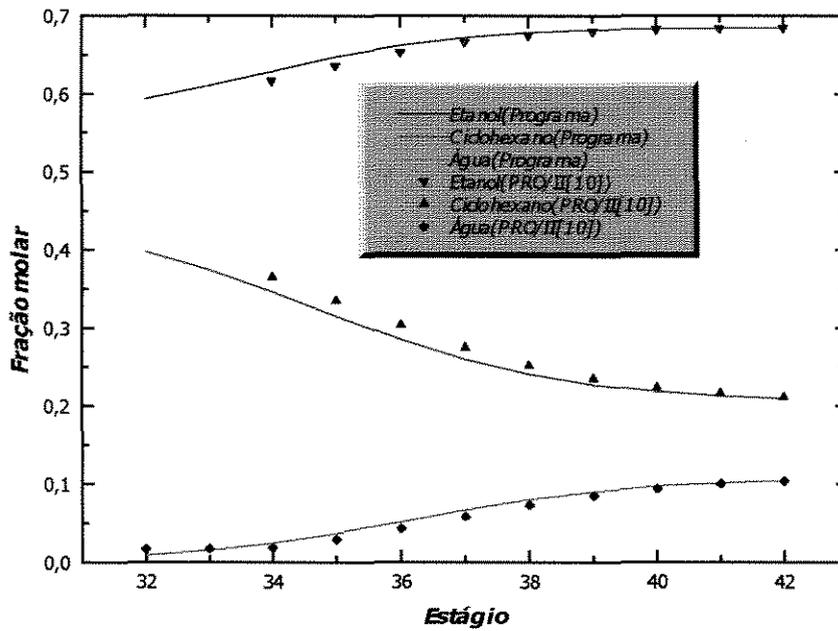
**Figura 10:** Coluna de Destilação Azeotrópica simulada no presente trabalho



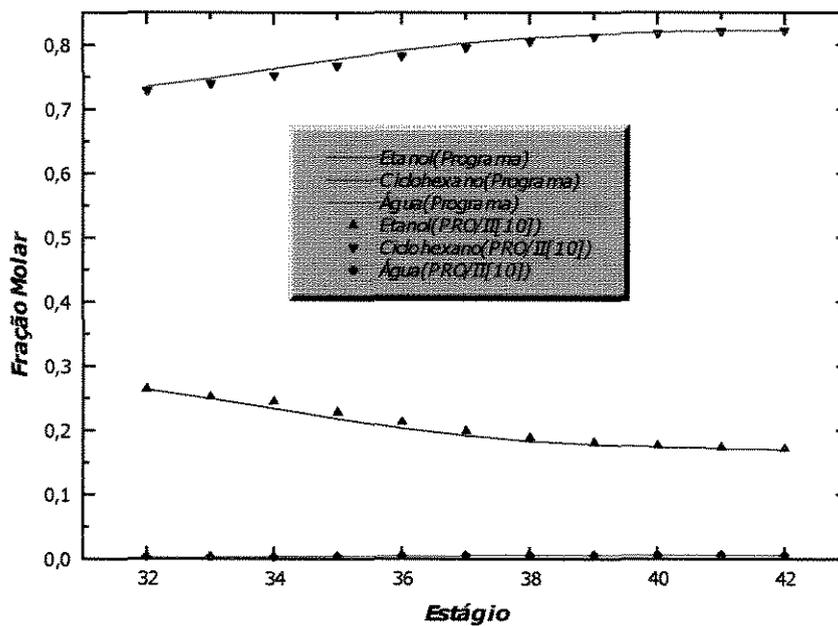
**Figura 11:** Perfil de Vazões das fases líquida global e vapor no interior da coluna



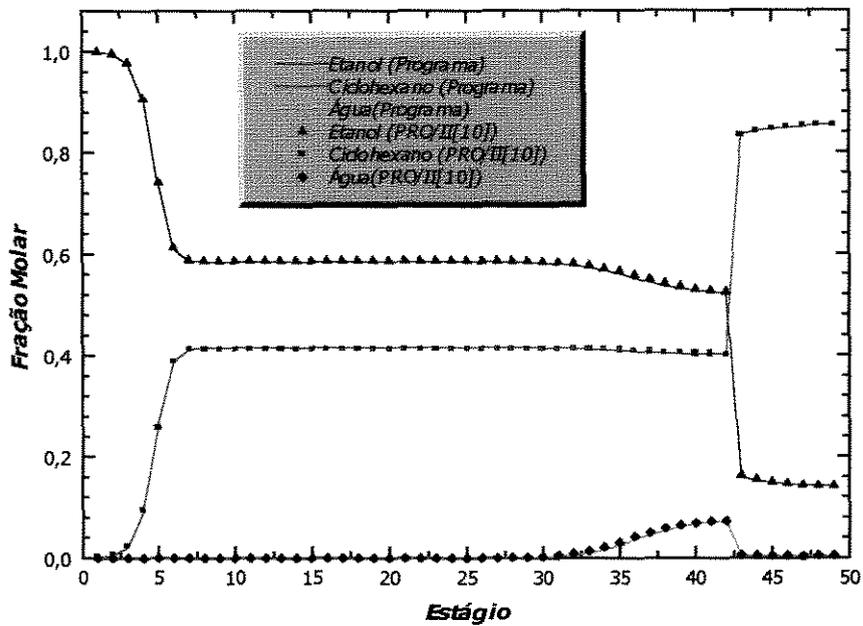
**Figura 12:** Perfil da fase vapor obtida no interior da coluna



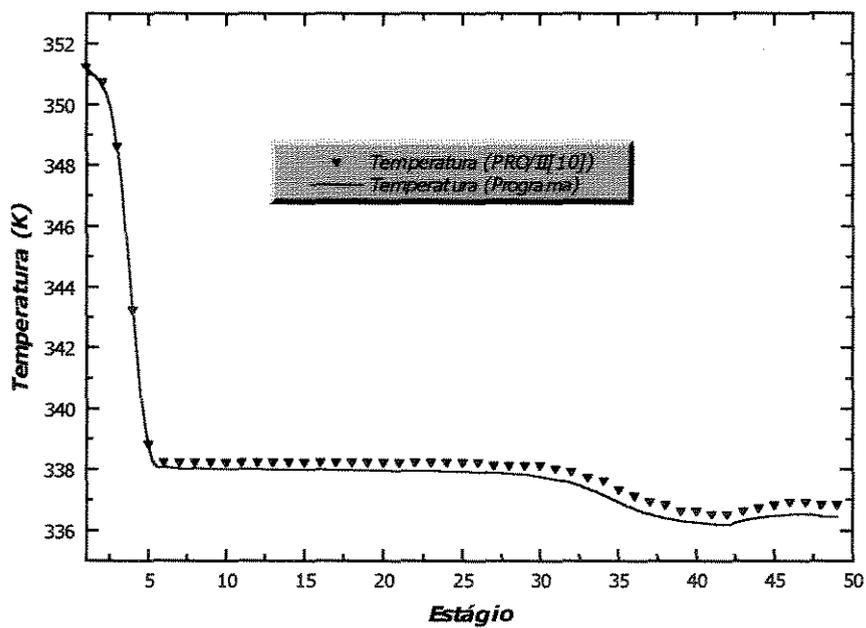
**Figura 13:** Perfil da fase líquida II obtida nos estágios trifásicos



**Figura 14:** Perfil da fase líquida I nos estágios trifásicos



**Figura 15:** Perfil da fase líquida global



**Figura 16:** Perfil de Temperatura obtido no interior da coluna

**Tabela 8:** Perfis de Vazão, Temperatura e Composição global das fases líquida e vapor para a coluna simulada envolvendo o sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/ água(3)

Estágio	T(K)	Fase líquida global				Fase Vapor			
		$x_1$	$x_2$	$x_3$	Vazão (mol/h)	$y_1$	$y_2$	$y_3$	Vazão (mol/h)
1	351.167	0.99902	0.00098	0.00000	87.200	0.99381	0.00619	0.00000	271.945
2	350.639	0.99508	0.00492	0.00000	359.145	0.96983	0.03017	0.00000	270.558
3	348.512	0.97695	0.02305	0.00000	357.758	0.87547	0.12453	0.00000	269.853
4	343.076	0.90564	0.09436	0.00000	357.053	0.65920	0.34080	0.00000	282.270
5	338.716	0.73940	0.26060	0.00000	369.470	0.49777	0.50223	0.00000	298.012
6	338.081	0.61123	0.38877	0.00000	385.212	0.46761	0.53239	0.00000	301.220
7	338.045	0.58691	0.41309	0.00000	388.420	0.46540	0.53460	0.00000	301.442
8	338.038	0.58513	0.41487	0.00000	388.642	0.46526	0.53474	0.00000	301.451
9	338.033	0.58502	0.41498	0.00000	388.651	0.46523	0.53477	0.00000	301.447
10	338.028	0.58500	0.41500	0.00000	388.647	0.46522	0.53478	0.00000	301.443
11	338.022	0.58499	0.41501	0.00000	388.643	0.46520	0.53480	0.00000	301.439
12	338.017	0.58498	0.41502	0.00000	388.639	0.46519	0.53481	0.00000	301.435
13	338.011	0.58496	0.41503	0.00000	388.635	0.46517	0.53483	0.00000	301.431
14	338.006	0.58495	0.41505	0.00000	388.631	0.46515	0.53485	0.00000	301.427
15	338.001	0.58494	0.41506	0.00000	388.627	0.46514	0.53486	0.00000	301.423
16	337.995	0.58493	0.41507	0.00000	388.623	0.46512	0.53488	0.00001	301.418
17	337.990	0.58492	0.41508	0.00000	388.618	0.46510	0.53489	0.00001	301.414
18	337.984	0.58490	0.41509	0.00001	388.614	0.46508	0.53491	0.00002	301.409
19	337.979	0.58489	0.41510	0.00001	388.609	0.46505	0.53492	0.00003	301.405
20	337.973	0.58487	0.41511	0.00002	388.605	0.46502	0.53494	0.00004	301.399
21	337.967	0.58485	0.41512	0.00003	388.599	0.46497	0.53495	0.00007	301.393
22	337.961	0.58481	0.41513	0.00006	388.593	0.46491	0.53497	0.00012	301.385
23	337.954	0.58477	0.41514	0.00009	388.585	0.46482	0.53498	0.00020	301.375
24	337.946	0.58470	0.41514	0.00016	388.575	0.46468	0.53498	0.00034	301.361
25	337.936	0.58460	0.41514	0.00026	388.561	0.46446	0.53498	0.00056	301.341
26	337.923	0.58443	0.41514	0.00043	388.541	0.46409	0.53498	0.00093	301.309
27	337.906	0.58416	0.41512	0.00072	388.509	0.46350	0.53495	0.00155	301.260
28	337.880	0.58371	0.41509	0.00120	388.460	0.46253	0.53490	0.00257	301.182
29	337.841	0.58298	0.41502	0.00199	388.382	0.46094	0.53481	0.00425	301.056
30	337.781	0.58179	0.41491	0.00329	388.256	0.45835	0.53465	0.00699	300.856
31	337.687	0.57985	0.41473	0.00542	388.056	0.45417	0.53440	0.01143	300.579

**Tabela 8:** Perfis de Vazão, Temperatura e Composição global das fases líquida e vapor para a coluna simulada envolvendo o sistema etanol(1)/ciclohexano(2)/água(3) (continuação)

Estágio	T(K)	Fase líquida global				Fase Vapor			
		x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	Vazão (mol/h)	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	Vazão (mol/h)
32	337.561	0.57669	0.41445	0.00886	387.779	0.44884	0.53303	0.01813	300.090
33	337.388	0.57271	0.41324	0.01405	387.290	0.44129	0.53120	0.02751	299.467
34	337.174	0.56707	0.41163	0.02131	386.667	0.43165	0.52899	0.03936	298.761
35	336.943	0.55984	0.40970	0.03047	385.961	0.42076	0.52669	0.05254	298.064
36	336.725	0.55164	0.40770	0.04065	385.264	0.41002	0.52466	0.06531	297.462
37	336.547	0.54355	0.40595	0.05051	384.662	0.40076	0.52313	0.07612	297.003
38	336.416	0.53654	0.40462	0.05884	384.203	0.39364	0.52209	0.08427	296.683
39	336.327	0.53115	0.40372	0.06513	383.883	0.38864	0.52146	0.08990	296.473
40	336.269	0.52736	0.40317	0.06947	383.673	0.38535	0.52108	0.09357	296.342
41	336.231	0.52487	0.40284	0.07229	383.542	0.38328	0.52087	0.09585	296.261
42	336.206	0.52330	0.40265	0.07406	383.461	0.38200	0.52075	0.09724	302.960
43	336.340	0.15896	0.83550	0.00554	171.160	0.37819	0.52487	0.09694	303.313
44	336.428	0.15267	0.84214	0.00519	171.513	0.37570	0.52755	0.09675	303.546
45	336.489	0.14859	0.84644	0.00497	171.746	0.37393	0.52945	0.09661	303.714
46	336.534	0.14569	0.84949	0.00482	171.914	0.37260	0.53089	0.09652	303.838
47	336.564	0.14349	0.85179	0.00472	172.038	0.37144	0.53194	0.09661	303.836
48	336.475	0.14145	0.85366	0.00488	172.036	0.36774	0.53089	0.10137	286.791
49	336.464	0.14147	0.85365	0.00489	0.000	0.36773	0.53090	0.10137	286.800

**Tabela 9:** Valores de Temperatura e Composição para os estágios com duas fases líquidas em equilíbrio (Estágios com miscibilidade parcial)

Estágio	T(K)	Fase líquida II				Fase Líquida I			
		$x_1^{\text{II}}$	$x_2^{\text{II}}$	$x_3^{\text{II}}$	Vazão (mol/h)	$x_1^{\text{I}}$	$x_2^{\text{I}}$	$x_3^{\text{I}}$	Vazão (mol/h)
32	337.561	0.59329	0.39749	0.00922	368.287	0.26309	0.73490	0.00202	19.491
33	337.388	0.61003	0.37463	0.01534	347.215	0.24935	0.74780	0.00285	40.075
34	337.174	0.62892	0.34652	0.02456	326.177	0.23356	0.76271	0.00374	60.491
35	336.943	0.64721	0.31571	0.03708	307.484	0.21749	0.77796	0.00455	78.477
36	336.725	0.66218	0.28592	0.05190	292.508	0.20307	0.79176	0.00518	92.756
37	336.547	0.67254	0.26050	0.06696	281.506	0.19152	0.80287	0.00561	103.156
38	336.416	0.67876	0.24109	0.08016	273.958	0.18313	0.81100	0.00587	110.244
39	336.327	0.68213	0.22751	0.09036	269.037	0.17747	0.81652	0.00602	114.845
40	336.269	0.68387	0.21860	0.09752	265.942	0.17383	0.82007	0.00610	117.731
41	336.231	0.68477	0.21301	0.10223	264.042	0.17157	0.82228	0.00615	119.500
42	336.206	0.68523	0.20958	0.10518	262.894	0.17019	0.82363	0.00618	120.566

Analisando-se os resultados dispostos nos gráficos e tabelas pode-se afirmar que houve uma excelente concordância entre o programa desenvolvido e o simulador comercial PRO/II [10]. Foi confirmada a constatação da literatura (Naphtali e Sandholm[11], Ferraris e Morbidelli [44] e Kingsley e Lucia [51]) sobre a necessidade de se ter bons valores de estimativas iniciais dos perfis das variáveis de interesse, a saber, temperatura e composições molares das fases, de modo que o algoritmo possa convergir para a solução fisicamente correta. O papel do simulador comercial PRO/II [10] foi essencial neste sentido, favorecendo significativamente a resolução das equações MESH pelo método de Newton-Raphson.

Os resultados ilustrados nas tabelas 8 e 9 satisfazem o objetivo do processo industrial de obtenção de etanol anidro, ou seja, graças às especificações empregadas (número de estágios, prato de alimentação, vazão de fundo, quantidade de ciclohexano empregada) obteve-se uma pureza de 99,90% do produto de fundo.

## IV.6 CONCLUSÃO

A destilação azeotrópica permite a separação de misturas de componentes com pontos de ebulição próximos ou formadores de azeótropos possibilitando a obtenção de compostos com elevado grau de pureza no fundo da coluna.

O modelo desenvolvido simulou com eficiência a coluna de destilação azeotrópica, englobando os vários tipos de equilíbrios que podem estar presentes nos estágios internos da coluna, inclusive o equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). O emprego do simulador comercial PRO/II [10] para a geração das estimativas iniciais dos perfis de temperatura e composição representou uma inovação do presente trabalho, contribuindo significativamente para a minimização das instabilidades numéricas favorecendo, por conseguinte, a convergência do método de Newton-Raphson, de modo que soluções fisicamente corretas puderam ser obtidas.

---

## **V. CONCLUSÃO E TRABALHOS EM ANDAMENTO**

O algoritmo de cálculo de separador simples multifásico e multicomponente reproduziu com eficiência os resultados da literatura, identificando as fases presentes e suas respectivas composições sem a necessidade do fornecimento de estimativas iniciais. A aplicação desta metodologia às superfícies de equilíbrio desenvolvidas por Maciel [2] potencializou esta importante ferramenta de análise termodinâmica de misturas multicomponentes, reduzindo consideravelmente o tempo gasto para construí-las. Sugere-se o aprimoramento do programa desenvolvido, através do emprego de linguagens de programação voltadas para o ambiente Windows, de modo que uma interface gráfica seja criada com o usuário, facilitando assim a visualização de zonas de maior interesse.

A metodologia desenvolvida para cálculos de pontos de azeotropia possibilitou a determinação das características dos azeótropos (temperatura, pressão e composição) com êxito. A robustez do programa e a independência do fornecimento de estimativas iniciais por parte do usuário são fatos que também merecem atenção.

A modelagem de colunas de destilação azeotrópica consiste basicamente da geração de boas estimativas dos perfis de temperatura e composição ao longo da coluna e do emprego de uma metodologia de cálculo eficiente que leve em conta todos os possíveis tipos de equilíbrio que possam ocorrer. O algoritmo desenvolvido simulou com eficiência o processo de separação do azeótropo etanol/água utilizando-se ciclohexano como solvente. As inclusões do sistema decantador-condensador do topo da coluna azeotrópica e da segunda coluna no modelo desenvolvido, de modo que todo processo de destilação azeotrópica possa ser modelado e simulado serão efetuadas em teses futuras do LDPS. A análise da ocorrência de multiplicidade de soluções é um tópico que também merece atenção devendo estar incluso em futuros trabalhos.

Os algoritmos desenvolvidos constituem poderosas ferramentas de vasta aplicação na caracterização termodinâmica de novos sistemas, orientando os profissionais na escolha dos esquemas de separação viáveis termodinamicamente.

Este trabalho está sendo a base para o desenvolvimento de uma modelagem do processo de destilação azeotrópica no regime transiente, o qual merece especial atenção, uma vez que, devido à complexidade do modelo, apresenta instabilidades numéricas, sendo de difícil convergência.

As referências bibliográficas [58,59,60,61] são trabalhos publicados referentes a este trabalho de tese.

## **VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] WU, J.S., BISHNOI, P.R., *An algorithm for Three-Phase Equilibrium Calculations*, Computers and Chemical Engineering, 10(3) 269-275, 1986;
- [2] MACIEL, M.R.W., PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, The University of Leeds, England, UK, 1989;
- [3] NELSON, P.A., *Rapid Phase Determination in Multiple-Phase Flash Calculations*, Computers and Chemical Engineering, 11(6),581-591, 1987;
- [4] HENLEY, E.J., ROSEN, E.M., *Material and Energy Balance Computations*, John Wiley & Sons, 1969;
- [5] HYSIM™, Simulador Comercial de processos, Hyprotech Ltd., 1987;
- [6] PHAM, H.N., DOHERTY, M.F., *Design and Synthesis of Heterogeneous Azeotropic Distillation - I. Heterogeneous Phase Diagrams*, Chem. Eng. Sci., 45, 1823-1836, 1990;
- [7] KEIL, B., PAUL, H. I., PFENNIG, A., GAUBE, J., *Investigation of the Separation of Ternary Mixtures forming two liquids phases by Distillation*, Internation Chemical Engineering, 34(3), 1994;
- [8] ECKERT, E., KUBICEK, M., *Computing Heterogeneous Azeotropes in Multicomponent Mixtures*, Computers Chem. Engng., 21, 347-350, 1997;
- [9] HORSLEY, L.H., *Azeotropic Data - III. Advances in Chemistry Series 116*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1973;
- [10] PRO/II, Simulador Comercial de processos, Simulation Sciences Inc., 1991;
- [11] NAPHTALI, L.M., SANDHOLM, P.D., *Multicomponent Separation Calculations by Linearization*, AICHE Journal, 17(1),148-153,1971;
- [12] PRAUSNITZ, J.M., BUNZ, A.P., DOHRN, R., *Three-Phase Flash Calculations for Multicomponent Systems*, Computers and Chemical Engineering, 15(1), 47-51, 1991;
- [13] CHIEN, H.H., *Formulations for Three-Phase Flash Calculations*, AICHE Journal, 40( 6), 957-965, 1994;
- [14] ANDRADE, M. H., Tese de Doutorado, FEQ, UNICAMP, 1997;

- 
- [15] HEIDEMANN, R.A., *Three-Phase Equilibria using Equations of State*, AICHE Journal, 20, 847-855, 1974;
- [16] GAUTAM, R., SEIDER, W.D., *Computation of Phase and Chemical Equilibrium*, AICHE Journal, 25(6), 999-1006, 1979;
- [17] SOARES, M.E., MEDINA, A. G., MCDERMOTT, C., ASHTON, N., *Three Phase Flash Calculation using Free Energy Minimisation*, Chemical Engineering Science, 37, 521-528, 1982;
- [18] MICHELSEN, M.L., *The Isothermal Flash Problem. Part I: Stability*, Fluid Phase Equilibria, 9, 21-40, 1982;
- [19] OHANOMAH, M.O., THOMPSON, D.W., *Computation of Multicomponent Phase Equilibria - Part III: Multiphase Equilibria*, Computers and Chemical Engineering, 8(3-4), 147-156, 1984;
- [20] SHAH, V.B., PhD Thesis, Univ. of Toledo, Toledo, Ohio, 1980;
- [21] SMITH, J.M., VAN NESS, H.C., *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 3ª edição, Editora Guanabara Dois, 1980;
- [22] ANDRADE, M. H., Tese de Mestrado, FEQ, UNICAMP, 1991;
- [23] PRAUSNITZ, J.M., ANDERSON, T. F. , GRENS, E. A., ECKERT, C.A., HSIEH, R., O'CONNELL, J.P., *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall International Series, 1980;
- [24] HAIDEN, J.G., O'CONNELL, J.P., *A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients*, Ind. Engineering Chem. Process Des. Dev., 14, 209-216, 1975;
- [25] PRAUSNITZ, J.M., REID, R.C., POLING, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill International Editions, 1988;
- [26] MACIEL, M.R.W., MARTINI, R.F., *Caracterização Termodinâmica de Sistemas de Interesse Industrial para Escolha de Processos de Separação*, Encuentro Latino Americano de Ingeniería Química, Chile, Mayo, 22-26, 77-82, 1994;
- [27] TEJA, A.S., ROWLINSON, J.S., *The prediction of the Thermodynamics Properties of Fluids and Fluid Mixture - IV. Critical and Azeotropic States*, Chem. Eng. Sci., 28, 529-538, 1973;
-

- [28] ARISTOVICH, V.Y., STEPANOVA, E.I., *Determination of the existence and composition of multicomponent azeotropes by calculation from data for binary systems*, Zh. Prikl. Khim., 43, 2192-2000, 1971;
- [29] WANG, S.H., WHITTING, W.B., *New algorithm for calculation of azeotropes from equations of state*, Ind. Eng. Chem Proc. Des. Dev., 25, 547-551, 1986;
- [30] FIDKOWSKI, Z.T., MALONE, M.F., DOHERTY, M.F., *Computing Azeotropes in Multicomponent Mixtures*, Computers Chem. Eng., Vol. 17(12), 1141-1155, 1993;
- [31] CHAPMAN, R.G., GOODWIN, S.P., *A general Algorithm for the Calculation of Azeotropes in Fluid Mixtures*, Fluid Phase Equilibria, 85, 55-69, 1993;
- [32] GMEHLING, J., ONKEN, U., ARLT, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA, Frankfurt am Main, Germany, 1981;
- [33] MALESINSKI, W., *Azeotropy and other Theoretical Problem of Vapor-Liquid Equilibrium*, Pwr-Polish Sci. P., Warszawa, 1965;
- [34] WALAS, S.M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, 1985;
- [35] BARTOLOMEV-BIGGS, M. C., *Constrained Minimisation using Recursive Equality Quadratic Programming in Numerical Methods for Non-Linear Optimisation*, Ed. F.<sup>a</sup>Lootsma, Academic Press, 1972;
- [36] THIELE, E.W., GEDDES, R.L., *Computation of Distillation Apparatus for Hydrocarbon Mixtures*, IEC, 25(3), 1946;
- [37] LEWIS, W.K., MATHESON, *Studies in Distillation Design of Rectifying Columns for Natural and Refinery Gasoline*, IEC, 24(5), 1932;
- [38] GREENSTADT, J., BARD, Y., MORSE, B., *Multicomponent Distillation Calculation on the IBM 704*, Ind. Eng. Chem., 50, 1644-1647, 1958;
- [39] BOSTON, J.F., SULLIVAN, S.L.J., *A New Class of Solution Methods for Multicomponent Multistage Separation Process*, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 52, 52-63, 1974;
- [40] WANG, J.C., HENKE, G.E., *Tridiagonal Matrix for Distillation*, Hydrocarbon Processing, 45(8), 155-169, 1966;

- [41] BLOCK, U., HEGNER, B., *Development and Application of a Simulation Model for Three-Phase Distillation*, AICHE Journal, 22(3), 582-589, 1976;
- [42] ROSS, B.A., SEIDER, W.D., *Simulation of Three-Phase Distillation Towers*, Computers and Chemical Engineering, 5, 7-20, 1980;
- [43] GAUTAM, R., SEIDER, W.D., *Calculation of Phase and Chemical Equilibrium*, AICHE Journal, 25(6), 1979;
- [44] FERRARIS, G.B., MORBIDELLI, M., *Distillation Models for Two Partially Immiscible Liquids*, AICHE Journal, 27(6), 881-888, 1981;
- [45] PROKOPAKIS, G.J., SEIDER, W.D., *Feasible Specifications in Azeotropic Distillation*, AICHE Journal, 29, 49-60, 1983;
- [46] POWELL, M.J.D., *A Fast Algorithm for Nonlinearly Constrained Optimization Calculation*, Conference on Numerical Analysis, Dundee, United States, 1977;
- [47] MAGNUSSEN, T., MICHELSEN, M.L., FREDENSLUND, A., *Azeotropic Distillation using UNIFAC*, Inst. Chem. Symp. Ser. Third Int'l Symp. on distillation, ICE, Rugby, Warwickshire, England, 1979;
- [48] PUCCI, A., MIKITENKO, L., ASSELINEAU, L., *Three-Phase Distillation, Simulation and Application to the Separation of Fermentation Products*, Chemical Eng. Science, 41(3), 485-494, 1986;
- [49] KOVACH, J.W., SEIDER, W.D., *Heterogeneous Azeotropic Distillation: Homotopy Continuation Methods*, Comp. Chem. Eng., 11(6), 593-605, 1987;
- [50] ALLGOWER, E., GEORG, K., *Simplicial and Continuation Methods for Approximating fixed points and solutions to systems of Equations*, SIAM Rev., 22, 28, 1980;
- [51] KINGSLEY, J.P., LUCIA, A., *Simulation and Optimization of Three-Phase Distillation Processes*, Ind. Eng. Chem. Res., 27, 1900-1910, 1988;
- [52] CAIRNS, B.P., FURZER, I.A., *Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 1. Extensive Experimental Data and Simulation Results*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1349-1363, 1990;

- CAIRNS, B.P., FURZER, I.A., *Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 2. Phase-Stability and Phase-Splitting Algorithms*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1364-1382, 1990;
- CAIRNS, B.P., FURZER, I.A., *Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 3. Modern Thermodynamics Models and Multiple Solutions*, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1383-1395, 1990;
- BOSSSEN, B.S., JORGENSEN, S.B., GANI, R., *Simulation, Design and Analysis of Azeotropic Distillation Operations*, Ind. Eng. Chem. Res., 32, 620-633, 1993;
- BEKIARIS, N., MESKI, G.A., MORARI, M., *Multiple Steady States in Heterogeneous Azeotropic Distillation*, Ind. Eng. Chem. Res., 35, 207-277, 1996;
- MACIEL, M.R.W., VASCONCELOS, C. J. G., *Nova proposta de otimização do processo de Destilação Azeotrópica Heterogênea*, XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 1998;
- PERIOTO, F.R., LUZ JR., L.F., MACIEL, M.R.W., *Software for interactive calculation of equilibrium surfaces*, 12<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering, Prague, Czech Republic, 1996;
- PERIOTO, F.R., LUZ JR., L.F., MACIEL, M.R.W., *New Procedure for Heterogeneous Flash and Azeotrope Calculation for Application in Azeotropic Distillation Model*, XII Congreso Nacional de Ingeniería Química, Valparaiso, 559-564, 1996;
- PERIOTO, F.R., LUZ JR., L.F., MACIEL, M.R.W., *Mathematical Solution for K-Factors in the Azeotropic Distillation Column*, XVIII Congresso Iberoamericano de Métodos Computacionais em Engenharia, Brasília, 1997;
- GALVÃO, L.M., VASCONCELOS, C.J.G., PERIOTO, F.R., LUZ JR., L.F., MACIEL, M.R.W., *Modelagem e Simulação de Estágios Simples de Separação Azeotrópica*, I Congreso de Ingeniería del Procesos del Mercosul, Bahia Blanca, Argentina, 1997.

## VII. APÊNDICE

Segue a demonstração das equações (6), (7), (11), (12) e (13) empregadas na modelagem do separador simples trifásico.

### Balanco Global de Massa

$$F = L_1 + L_2 + V \quad (\text{I})$$

### Balanco de Massa por Componente

$$Fz_i = L_1x_{i,1} + L_2x_{i,2} + Vy_i \quad (\text{II})$$

### Definições

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{V}{F} \\ \beta &= \frac{L_1}{L_1 + L_2} \\ K_{i,1} &= \frac{y_i}{x_{i,1}} \\ K_{i,2} &= \frac{y_i}{x_{i,2}} \end{aligned} \quad (\text{III})$$

Dividindo a equação (I) por F e aplicando a definição para  $\alpha$  tem-se:

$$\begin{aligned}
L_1 + L_2 &= F - V \quad (\div F) \\
\frac{L_1 + L_2}{F} &= 1 - \alpha \quad (IV) \\
L_1 + L_2 &= (1 - \alpha)F
\end{aligned}$$

A partir da definição para o fator de separação  $\beta$  tem-se:

$$L_1 = \beta(L_1 + L_2) \quad (V)$$

$$\begin{aligned}
L_1\beta + L_2\beta &= L_1 \quad (-L_2) \\
L_1\beta + L_2\beta - L_2 - L_1 &= -L_2 \\
(L_1 + L_2)\beta - (L_1 + L_2) &= -L_2 \\
(L_1 + L_2)(1 - \beta) &= L_2 \quad (VI)
\end{aligned}$$

Dividindo a equação (II) por F e aplicando as equações (III), (IV), (V) e (VI) tem-se:

$$\begin{aligned}
z_i &= \frac{L_1 x_{i,1}}{F} + \frac{L_2 x_{i,2}}{F} + \frac{V y_i}{F} \\
z_i &= \frac{x_{i,1}}{F} \beta(L_1 + L_2) + \frac{x_{i,2}}{F} (1 - \beta)(L_1 + L_2) + \alpha y_i \\
z_i &= \beta(1 - \alpha)x_{i,1} + (1 - \beta)(1 - \alpha)x_{i,2} + \alpha y_i \quad (VII)
\end{aligned}$$

Expressando a equação (VII) em termos de  $x_{i,l}$  e empregando as equações (III) obtém-se:

$$z_i = \beta(1 - \alpha)x_{i,1} + (1 - \beta)(1 - \alpha)\frac{y_i}{K_{i,2}} + \alpha y_i$$

$$\begin{aligned}
 z_i &= \beta(1-\alpha)x_{i,1} + (1-\beta)(1-\alpha)\frac{K_{i,1}x_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1}x_{i,1} \\
 z_i &= x_{i,1} \left[ \beta(1-\alpha) + (1-\beta)(1-\alpha)\frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1} \right] \\
 x_{i,1} &= \frac{z_i}{\left[ \beta(1-\alpha) + (1-\beta)(1-\alpha)\frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1} \right]} \quad \text{(VIII)}
 \end{aligned}$$

Expressando a equação (VII) em termos de  $x_{i,2}$  e  $y_i$  respectivamente, através de raciocínio análogo ao empregado para  $x_{i,1}$  obtém-se:

$$x_{i,2} = \frac{z_i}{\left[ \beta(1-\alpha)\frac{K_{i,2}}{K_{i,1}} + (1-\alpha)(1-\beta) + \alpha K_{i,2} \right]} \quad \text{(IX)}$$

$$y_i = \frac{z_i}{\left[ \beta(1-\alpha)\frac{1}{K_{i,1}} + (1-\alpha)(1-\beta)\frac{1}{K_{i,2}} + \alpha \right]} \quad \text{(X)}$$

Empregando as funções de Rachford-Rice[19] aliadas às equações (VIII), (IX) e (X) obtém-se:

$$f_{(1)}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^C [y_i - x_{i,1}] = 0$$

$$f_{(1)}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^C \left[ \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) \frac{1}{K_{i,1}} + (1-\alpha)(1-\beta) \frac{1}{K_{i,2}} + \alpha} \right. \\ \left. \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta) \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1}} \right] = 0$$

Multiplicando e dividindo o 1º termo por  $K_{i,1}$  e ajustando obtém-se:

$$f_{(1)}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^C \left[ \frac{z_i K_{i,1}}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta) \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1}} \right. \\ \left. \frac{z_i}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta) \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1}} \right] = 0 \quad \times(-1)$$

$$f_1(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \left[ \frac{z_i(1 - K_{i,1})}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta) \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1}} \right] = 0 \quad \text{(XI)}$$

Analogamente para a função abaixo obtém-se:

$$f_{(2)}(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^C [x_{i,1} - x_{i,2}] = 0$$

$$f_2(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^c \left[ \frac{z_i \left( 1 - \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} \right)}{\beta(1-\alpha) + (1-\alpha)(1-\beta) \frac{K_{i,1}}{K_{i,2}} + \alpha K_{i,1}} \right] = 0 \quad (\text{XII})$$